Chem. 311 mh Wagner.

Die Chemie

fasslich dargestellt

nach dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft

für

Studierende der Naturwissenschaften, der Medicin
und der Pharmacie,

sowie

zum Gebrauche für Gewerb- und Realschulen.

Von

Rudolf Wagner,
Doctor der Staatswissenschaften und der Philosophie, königl. bayer. Hofrath, ordentl.
öffentl. Professor der chem. Technologie an der staatswirthschaftlichen Facultät
der königl. Julius-Maximilians-Universität in Würzburg.

Sechste umgearbeitete Auflage.

Mit 69 Holzschnitten.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1873.

351 F

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Vorrede.

Die sechste Auflage, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. med. Otto Winter bearbeitete, hat wiederum bedeutende und durchgreifende Zusätze und Verbesserungen erfahren, obgleich die ursprüngliche und bewährte Anlage des Buches unverändert erhalten wurde. Die moderne Bezeichnungsweise wurde adoptirt und die Theorie der chemischen Structur berücksichtigt. Sonst steht die neue Auflage des Buches, das seit fast einem Vierteljahrhundert der Gunst des Publikums sich erfreut, wie alle frühern Auflagen durchaus auf dem Boden der Thatsachen und hält sich fern von theoretischen Speculationen, die den Anfänger nur verwirren und das Studium der Chemie erschweren.

Wien, den 1. Mai 1873,
am Eröffnungstage der Weltausstellung.

Dr. Rudolf Wagner.

Inhalt.

Einleitung.

(Seite 1—33.)

Allgemeines 1. Die Körper und ihre Eigenschaften 1. Elemente 2. Zusammengesetzte Körper 2. Analyse 3. Synthesis 3. Titriranalyse 3. Affinität 4. Atome und Moleküle 5. Cohäsion 6. Atomgewichte 6. Atomgewichte der einfachen Stoffe 7. Stöchiometrie 8. Triaden 10. Regelmässigkeit der Abstände der Atomgewichte gewisser Elemente 10. Chemische Formeln 11. Empirische und rationelle Formeln 11. Berechnung der procentischen Zusammensetzung aus der Analyse 12. Elektrochemische Theorie 13. Elektrolytisches Gesetz 14. Eigenschaften der Körper 16 (physikalische, chemische u. geometrische). Aggregatzustände 16. Krystallographie und Krystallsysteme 17. Pseudomorphosen 23. Paramorphosen 24. Heteromorphie 24. Allotropie 24. Amorphie 25. Krystalloïde und Colloïde 25. Dialyse 25. Isomorphie 26. Isodimorphie 28. Isomerie 28. Metamerie 29. Polymerie 29. Atomvolumen 30. Specifische Wärme 31. Thermische Aequivalente 32. Typentheorie 33.

A. Anorganische Chemie.

Eintheilung der Elemente.

I. Nichtmetalle.

(Seite 39—168.)

Sauerstoff 40. Oxydationsstufen 43. Basen und Säuren 45. Salze 45. Doppelsalze 46. Verwandtschaft der Elemente zum Sauerstoff 47. Verbrennung 47. Erscheinungen bei der Verbrennung 48. Wärmeentwicklung bei der Verbrennung 48. Flamme 49. Spectralanalyse 49. Kerzenflamme 50. Löthrohrflamme 51. — Ozon 53.

Wassertoff 54. — Luftballon 58. Reduction mittelst Wasserstoffgas 58. — Hydroxyl 59. — Wasser 59. Gefrieren desselben 62. Thermometer 62. Verwittern und Zerfliessen 64. Destillation 64. Eudiometer 65. — Wasserstoffsuperoxyd 65.

Kohlenstoff 66. Diamant 66. Graphit 67. Amorphe Kohle 68. Werthigkeit oder Valenz des Kohlenstoffs 68. — Kohlenoxyd 70. — Koh-

lensäure 71. — Oelbildendes Gas 75. — Sumpf- oder Grubengas 78. — Acetylen 80.

Schwefel 80. — Unterschweflige Säure 84. — Schweflige Säure 85. — Schwefelsäure 90. Rauchende Schwefelsäure 89. Englische Schwefelsäure 88. — Sulfate 94. — Trithionsäure 95. — Schwefelwasserstoff 96. — Schwefelkohlenstoff 99. — Kohlenoxysulfid 100.

Selen 100. — Selenige Säure 101. — Selensäure 101. — Selenwasserstoff 102.

Tellur 102. — Tellurige Säure 103. — Tellursäure 103. — Tellurwasserstoff 103.

Stickstoff 108. — Atmosphärische Luft 105. — Stickoxydul 108. — Stickoxyd 109. — Salpetrige Säure 110. — Untersalpetersäure 111. — Salpetersäure 111. Anhydrid der Salpetersäure 112. Rauchende Salpetersäure 114. Nitrate 115. — Ammoniak 116. — Cyan 116.

Chlor 116. Chlorüre und Chloride 117. — Unterchlorige Säure 120. Hypochlorite 120. — Chlorige Säure 120. — Chlorsäure 121. Chlorate 121. — Ueberchlorsäure 122. — Wasserstoffsuperchlorid 123. — Chlorwasserstoff oder Salzsäure 123. — Königswasser 125. — Chlorschwefel 126. — Chlorkohlenstoff 127. — Chlorstickstoff 127.

Brom 127. Unterbromige Säure 129. — Bromsäure 129. — Bromwasserstoffsäure 129. — Bromstickstoff 130.

Jod 131. — Jodsäure 133. — Ueberjodsäure 133. — Jodwasserstoffsäure 133. — Jodstickstoff 134.

Fluor 134. — Fluorwasserstoffsäure 135. Glasätzen 136.

Phosphor 136. Gewöhnlicher Phosphor 138. Amorpher Phosphor 138. Streichhölzchen 139. — Unterphosphorige Säure 140. — Phosphorige Säure 141. — Phosphorsäure 141. — Wasserfreie Phosphorsäure 142. Gewöhnliche Phosphorsäure 142. Para- oder Pyrophosphorsäure 143. Metaphosphorsäure 144. Gewöhnliche wasserhaltige Phosphorsäure 144. — Phosphorwasserstoff 145. — Chlorphosphor 147. — Jodphosphor 148. — Schwefelphosphor 148. — Phosphamide 149.

Arsen 149 — Arsensuboxyd 151. — Arsenige Säure 151. — Arsensäure 153. — Realgar 153. — Operment 154. — Arsenpersulfid 155. — Chlorarsen 155. — Arsenwasserstoff 156. — Ausmittelung des Arsens 156.

Bor 159. Krystallisirtes und amorphes Bor 159. — Borsäure 160. Borate 161. — Chlorbor 162. — Fluorbor 162. — Borfluorwasserstoffsäure 162. — Borstickstoff 162.

Silicium 163. — Siliciumoxyd (Leukon) 164. — Kieselerde 164. Silicate 166. — Chlorsilicium 167. — Fluorsilicium 167. Kieselfluorwasserstoffsäure 168. — Siliciumwasserstoff 168.

II. Metalle.

(Seite 169 — 379.)

Allgemeines 169. Eintheilung derselben 175. Verbindungen der Metalle 176. Verhalten der Metalllösungen gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammon 180.

Erste Gruppe.

(S. 182 — 264.)

Kalium 182. Kaliumtetroxyd 184. Kali 184. Kohlensaures Kalium 185. Zweifach-kohlensaures Kalium 186. Salpetersaures Kalium 187. Schiesspulver 188. Knallpulver 188. Schwefelsaures Kalium 189. Zweifach-schwefelsaures Kalium 189. Chlorsaures Kalium 189. Unterchlorigsaures Kalium 190. Wasserglas. 190. Chlorkalium 191. Jodkalium 191. Bromkalium 192. Schwefelkalium 192. — Reagentien auf Kalium 193.

Natrium 194. Natron 195. Kohlensaures Natrium 195. Künstliche Soda 196. Anderthalb-kohlensaures Natrium 197. Zweifach-kohlensaures Natrium 198. Schwefelsaures Natrium 198. Zweifach-schwefelsaures Natrium 199. Salpetersaures Natrium 199. Borax 199. Unterschwefligsaures Natrium 200. Phosphorsaures Natrium 200. Natronwasserglas 201. Glas 201. Chlornatrium 203. — Alkalimetrie 205.

Lithium 209. Lithiumoxyd 209. Kohlensaures Lithium 209. Schwefelsaures Lithium 209. Chlorlithium 210.

Rubidium 210. — Caesium 211.

Ammonium und Ammoniak 212. Salmiakgeist 213. Kohlensaures Ammonium 214. Anderthalb-kohlensaures Ammonium 214. Zweifach-kohlensaures Ammon 215. Salpetersaures Ammon 216. Salpetrigsaures Ammon 216. Schwefelsaures Ammon 216. Phosphorsaures Ammon 216. Phosphorsalz 217. Chlorammon (Salmiak) 217. Schwefelammon 218. Reagentien auf Ammoniak 219.

Barium 219. Bariumoxyd 220. Bariumsuperoxyd 221. Schwefelsaures Barium 221. Kohlensaures Barium 222. Salpetersaures Barium 222. Chlorbarium 223. Schwefelbarium 223. Reagentien auf Barium 223.

Strontium 224. Strontiumoxyd 224. Strontiumsuperoxyd 224. Schwefelsaures Strontium 224. Kohlensaures Strontium 224. Salpetersaures Strontium 225. Chlorstrontium 225. Reagentien auf Strontium 225.

Calcium 225. Calciumoxyd (Kalk) 226. Calciumhydroxyd 226. Mörtel 227 (Luftmörtel 227. Hydraulischer Mörtel 227). Calciumsuperoxyd 228. Kohlensaures Calcium 228 (Marmor 229. Kalkstein 229. Kreide 229. Mergel 230. Tropfstein 230. Sprudelstein 230. Kesselstein 230). Schwefelsaures Calcium 230. Phosphorsaures Calcium 232. Chlorkalk 232. Chlorometrie 234. Schwefelcalcium 235. Phosphorcalcium 236. Chlorcalcium 236. Fluorcalcium 237. Reagentien auf Calcium 237.

Zweite Gruppe.

(S. 238 — 237.)

Magnesium 238. Magnesiumoxyd (Magnesia, Bittererde, Talkerde) 238. Schwefelsaures Magnesium 239. Kohlensaures Magnesium 240. Phosphorsaures Magnesium 241. Phosphorsaures Magnesium-Ammoniak 241. Borsaures Magnesium 241. Kieselsaures Magnesium 242 (Speckstein 242. Meerschaum 242. Serpentin 242. Asbest 242). Chlormagnesium 243. Brom- und Jodmagnesium 243. Schwefelmagnesium 243. Reagentien auf Magnesia 243.

Aluminium 244. Aluminiumoxyd (Thonerde, Alaunerde) 245. Aluminate 247. Aluminit 247. Alaun 247. Ammoniakalaun 250. Natriumalaun 250. Feldspath 250. Thone und Thonarten 251. Thonwaaren 252.

Ultramarin 253. Chloraluminium 254. Fluoraluminium 254. Kryolith 254. Schwefelaluminium 254. Reagentien auf Thonerde 254.

Beryllium 255. — Zirkonium 255. — Yttrium 256. — Thorium 256. — Lanthan 256. — Didym 256. — Cer 256.

Mangan 256. Manganoxydul 258. Manganoxyd-oxydul 258. Manganoxyd 258. Mangansuperoxyd 259. Braunsteinprobe 260. Mangansäure 261. Uebermangansäure 262. Uebermangansaures Kalium 263. Schwefelmangan 263. Manganchlorür 263. Manganoxydulsalze 264. Reagentien auf Mangan 264.

Dritte Gruppe.

(S. 565—309.)

Eisen 265. Eisenerze 265. Roheisen 270. Stabeisen 273. Eisenoxydul 274. Eisenoxydul-oxyd 275. Eisenoxyd 275. Dialysirtes Eisenoxyd 276. Eisensäure 276. Schwefeleisen 277. Eisenchlorür 278. Eisenchlorid 279. Eisenjodür 279. Eisencarburete 280. Stahl 281. Eisenoxydulsalze 282. Kohlensaures Eisen 282. Schwefelsaures Eisen 283. Phosphorsaures Eisen 284. Eisenoxydsalze 284. Reagentien auf Eisen 284.

Nickel 285. Neusilber 285. Nickeloxydul 286. Nickeloxyd 287. Schwefelnickel 287. Chlornickel 287. Nickeloxydulsalze 287. Schwefelsaures Nickel 288. Salpetersaures Nickel 288. Nickellegirungen 288. Reagentien auf Nickel 288.

Kobalt 289. Kobaltoxydul 290. Kobaltoxyd 290. Schwefelkobalt 290. Chlorkobalt 290. Kobaltoxydulsalze 291. Kobaltfarben 291 (Smalte 291. Kobaltultramarin 292. Rinmann's Grün 292. Coeruleum 292). Reagentien auf Kobalt 292.

Zink 293. Zinkoxyd 294. Schwefelzink 295. Chlorzink 295. Zinksalze 296. Kohlensaures Zinkoxyd 296. Schwefelsaures Zink 297. Reagentien auf Zink 297.

Kadmium 297. Kadmiumoxyd 298. Schwefelkadmium 298. Chlorkadmium 299. Kadmiumsalze 299. Schwefelsaures Kadmium 299. Kohlensaures Kadmium 299. Reagentien auf Kadmium 299.

Chrom 299. Chromoxydul 300. Chromoxyd 300. Chromsuperoxyd 301. Chromsäure 301. Ueberchromsäure 302. Chromchlorür 302. Chromchlorid 303. Chlorchromsäure 303. Chromoxydsalze 303. Chromalaun 303. Neutrales chromsaures Kalium 304. Zweifach-chromsaures Kalium 305. Chromsaures Blei 305. Chromsaures Silber 306. Reagentien auf Chrom 306.

Vanadin 306. — Wolfram 307. — Molybdän 308. — Tantal 308. — Niobium 308. — Titan 309.

Vierte Gruppe.

(S. 310—325.)

Zinn 310. Verzinnen 311. Moiré métallique 311. Zinnoxydul 312. Zinnsesquioxyd 312. Zinnoxyd (Zinnsäure) 313. Zinnchlorür 314. Zinnchlorid 315. Schwefelzinn 315. Reagentien auf Zinn 316.

Antimon 317. Antimonoxyd 318. Antimonsäure 319. Metantimonsäure 320. Antimonchlorür 320. Antimonoxychlorür 321. Antimonsuperchlorid 321. Antimonjodür 321. Schwefelantimon 322. Kermes 322.

Goldschwefel 322. Antimonoxysulfurete 323 (Antimonsafran 323. Antimonleber 323. Antimonzinnober 324). Antimonwasserstoff 324. Reagentien auf Antimon 324.

Uran 325. Uranoxydul 325. Uranoxyd 325. Uransalze 325.

Fünfte Gruppe.

(S. 326 — 350.)

Kupfer 326. Kupfererze 326. Kupferoxydul 329. Kupferoxyd 330. Kupferoxydsalze 330. Kupfersuperoxyd 331. Kupfersäure 331. Schwefelkupfer 331. Kupferchlorür 332. Kupferchlorid 332. Kupferoxydsalze 332. Schwefelsaures Kupfer 333. Schwefelsaures Kupfer-Ammoniak 334. Kohlensaures Kupfer 334. Arsenigsaures Kupfer 334. Kupferlegirungen 335 (Messing 335. Bronze 335. Kanonenmetall 335. Glockenmetall 335). Reagentien auf Kupfer 336.

Blei 336. Bleisuboxyd 338. Bleioxyd 338. Bleisesquioxyd 339. Bleisuperoxyd 339. Mennige 340. Chlorblei 340. Jodblei 341. Bromblei 341. Schwefelblei 341. Bleioxydsalze 341. Kohlensaures Blei (Bleiweiss) 342. Schwefelsaures Blei 343. Salpetersaures Blei 343. Reagentien auf Blei 343.

Thallium 344. — Indium 345.

Wismuth 346. Wismuthlegirungen 347. Wismuthoxydul 347. Wismuthoxyd 347. Wismuthsuperoxyd 348. Wismuthsäure 348. Schwefelwismuth 348. Chlorwismuth 349. Jodwismuth 349. Wismuthoxyjodid 349. Wismuthoxydsalze 349. Salpetersaures Wismuth 350. Reagentien auf Wismuth 350.

Sechste Gruppe.

(S. 350 — 379.)

Quecksilber 350. Quecksilberoxydul 352. Quecksilberoxyd 352. Quecksilbersulfuret 353. Quecksilbersulfid 353. Zinnober 353. Quecksilberchlorür 354. Quecksilberchlorid 355. Weisser Präcipitat 356. Quecksilberjodür 356. Quecksilberjodid 356. Salze des Quecksilberoxyduls und Quecksilberoxydsalze 357. Salpetersaures Quecksilberoxydul 357. Basisches salpetersaures Quecksilberoxyd 358. Schwefelsaures Quecksilberoxyd 358. Reagentien auf Quecksilber 358.

Silber 359. Silbergewinnung 361. Silberlegirungen 363. Münzen 363. Feingehalt der Silberlegirungen 363. Silberoxydul 364. Silberoxyd 364. Silbersuperoxyd 365. Silbersulfuret 365. Chlorsilber 365. Bromsilber 365. Jodsilber 365. Silbersalze 366. Salpetersaures Silber 366. Schwefelsaures Silber 367. Reagentien auf Silber 367.

Platin 367. Platinerze 368. Platinoxydul 371. Platinoxyd 371. Platinchlorür 371. Platinchlorid 372. Platinsalmiak 372. Reagentien auf Platin 372. — Platinbasen 372. — Palladium 373. — Rhodium 374. — Iridium 374. — Osmium 374. — Ruthenium 375.

Gold 375. Goldlegirungen 377. Vergoldung 377. Goldoxydul 378. Goldoxyd 378. Schwefelgold 378. Goldchlorür 379. Goldchlorid 379. Natriumgoldchlorid 379. Goldpurpur 379. Reagentien auf Gold 379.

B. Chemie der organischen Verbindungen.

Einleitung.

(Seite 383—416.)

Zusammensetzung der organischen Verbindungen 384. Isomerie 384. Metamerie 385. Polymerie 386. Theoretische Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen 386. 1) Theorie der organischen Radikale 386. 2) Lehre von der Substitution 387. Metalepsis 388. Kerne 389. Homologie 390. Reihenclassification Gerhardt's 390. 3) Theorie der Typen 396. 4) Theorie der chemischen Structur 401. Analyse organischer Verbindungen 404. Elementaranalyse 404. Bestimmung des Kohlenstoffs 406. Bestimmung des Stickstoffs 408, des Schwefels und Chlors 411. Berechnung der Analyse 411. Bestimmung des Molekulargewichtes der organischen Verbindungen 412. Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger organischer Verbindungen 413. Berechnung der Dampfdichte 415.

Specielle organische Chemie.

I. Stoffe von allgemeiner Verbreitung.

(Seite 416 — 443.)

Cellulose 416. Lignose 417. Pyroxylin 417. Collodium 418.

Stärkemehl 418. Xyloïdin 419. Dextrin 421. Inulin 421. Lichenin 422. Paramylon 423. Diastase 423.

Gummi 423. Arabin 424. Cerasin 424. Bassorin oder Pflanzenschleim 424.

Zucker 425. Rohrzucker 425. Saccharate 426. Dextrose 428. Glycogen 430. Levulose 430. Milchzucker 430. Mannit 431. Nitromannit 432. Dulcose 432. Pinit 432. Quercit 432. Sorbin 433. Inosit 433. Phycit 433. Melitose 434. Mycose oder Trehalose 434. Melezitose 434. Glycirrhizin 434.

Pektinkörper 434. Pektin 434. Pektinsäure 435. Para- und Metapektinsäure 435. Apiin 436.

Eiweissartige Stoffe 436. Allgemeines 436. Albumin 438. Paraalbumin 439. Metalbumin 439. Globulin 439. Vitellin 439. Fibrin 439. Syntonin 439. Plasmin 440. Legumin 441. Haemokrystallin 441. Emulsin 441. Pepsin 441. Hornstoff 441. Pyin 441. Schleimstoff 441. Hefe 441. Fibroin 441. Chitin oder Entomaderm 441. Leimgebende Substanzen 441. Knochenleim 442. Knorpelleim 442.

II. Stoffe von weniger allgemeiner Verbreitung.

(S. 443—481.)

1. Aetherische Oele.

(S. 443.)

Allgemeines 443. Terpentinöl 446. Citronenöl 447. Storaxöl 447. Bittermandelöl 447. Zimmtöl 448. Nelkenöl 448. Rautenöl 449. Baldrianöl 449. Hopfenöl 449. Römisch-Kümmelöl 449. Anisöl 450. Fenchelöl 450. Esdragonöl 450. Spiräaöl 450. Wintergrünöl 450. Furfurol 450. Algenöl oder Fucusol 450. Senföl 450. Knoblauchöl 451. Löffelkrautöl 452. Asafötidaöl 452. Campher 452. Cumarin 453. Helenin 453. Cantharidin 453. Petroleum 453.

2. Harze.

(S. 454.)

Allgemeines 455. Pinusharze 455. Terpentin 456. Perubalsam 456. Tolubalsam 456. Copaivabalsam 456. Gummilack 456. Benzoëharz 456. Guajakharz 457. Bernstein 457. Asphalt 457. Gummigutti 458. Asa foetida 458. Ammoniakgummi 458. Euphorbium 458. Myrrhe 458. Galbanum 458. Sagapen 458. Opopanax 458. Bdellium 458. Kautschuk 458. Guttapercha 459.

3. Fette.

(S. 459.)

Allgemeines 459. Austrocknende Oele 461. Leinöl 461. Mohnöl 461. Nussöl 461. Ricinussöl 461. Nicht trocknende Oele 461. Olivenöl 462. Rapsöl 462. Mandelöl 462. Thran 462. Constitution der Fette 462. Seife und Verseifung 462. Seifenspiritus 463. Opodeldoc 463. Glycerin 463. Acroleïn 465. Disacryl und Acrylsäure 465. Wachs 465. Pflanzenwachs 465.

4. Extractivstoffe und indifferente Körper.

(S. 466.)

Amygdalin 467. Salicin 467. Populin 468. Phloridzin 469. Arbutin 469. Quercitin 469. Aesculin 470. Asparagin 470. Allantoïn 470. Kreatin 471. Peucedanin 472. Athamantin 472. Orcin 472. Santonin 473. Columbin 473. Paridin 473. Aloïn 473.

5. Farbstoffe.

(S. 474.)

Allgemeines 474. Indig 475. Krappfarbstoffe 477. Hämatoxylin 478. Purée 478. Carmin 478. Carthamin 479. Chlorophyll 479. Curcuma 480. Orseille 580. Lakmus 481. Gelbe Farbstoffe 481. Rothe Farbstoffe 481.

III. Organische Säuren.

(S. 481—547.)

Allgemeines 481.

1. Säuren, deren Radikal Kohlenoxyd oder Carboxyl ist.

(S. 483.)

Oxalsäure 483. Mellithsäure 486. Rhodizonsäure 486. Krokonsäure 487.

2. Gruppe der fetten Säuren.

(S. 487.)

Ameisensäure 489. Chloroform 491. Essigsäure 492. Aldehyd 497. Aldehyd-Ammoniak 497. Chloralhydrat 498. Propionsäure 499. Buttersäure 500. Valeriansäure 502. Capronsäure 502. Oenanthsäure 503. Caprylsäure 503. Pelargonsäure 504. Caprinsäure 504. Margaritinsäure 505. Laurylsäure 505. Cocinsäure 505. Myristinsäure 505. Stillistearinsäure 505. Palmitinsäure 505. Stearinsäure 506. Cerotinsäure 506. Melissinsäure 507.

3. Bernsteinsäuregruppe.

(S. 507.)

Bernsteinsäure 507. Pyroweinsäure 509. Adipinsäure 509. Pimelinsäure 510. Korksäure 510. Anchoïnsäure 510. Sebacinsäure 511.

4. Weinsäuregruppe.

(S. 511.)

Weinsäure 512. Traubensäure 515. Citronensäure 516. Aepfelsäure 517.

5. Angelicasäuregruppe.

(S. 519.)

Aconitsäure 520. Acrylsäure 520. Crotonsäure 521. Angelicasäure 521. Camphersäure 522. Oelsäure 522.

6. Milchsäuregruppe.

(S. 523.)

Milchsäure 524. Fleischmilchsäure 525. Glycolsäure 526. Leucinsäure 526.

7. Benzoësäuregruppe.

(S. 526.)

Benzoësäure 526. Benzol 528. Nitrobenzol 529. Salicylsäure 530. Toluylsäure 530. Anissäure 531. Zimmtsäure 531. Cumarsäure 532. Cuminsäure 532.

8. Phensäuregruppe.

(S. 532.)

Phenylsäure 532. Corallin 533. Pikrinsäure 533. Chloropikrin 534. Oxyphensäure 534. Oxypikrinsäure 535. Kresylsäure 535. Taurylsäure 536.

9. Zuckersäuregruppe.

(S. 536.)

Zuckersäure 536. Schleimsäure 537.

10. Gerbsäuregruppe.

(S. 537.)

Galläpfelgerbsäure 538. Gallussäure 539. Pyrogallussäure 539. Moringerbsäure 540. Chinagerbsäure 540. Catechugerbsäure 541. Catechusäure 541. Kinogerbsäure 541. Kaffeegerbsäure 541. Chinasäure 541. Chinon 542.

11. Stickstoffhaltige gepaarte Säuren.

(S. 542.)

Harnsäure 542. Kynurensäure 544. Hippursäure 544. Gallensäure 545. Flechtensäure 547.

IV. Organische Basen.

(S. 548—584.)

Organische Basen 548. Allgemeines 549.

A. Flüchtige Basen.

(S. 553.)

Methylamin 553. Aethylamin 555. Propylamin 555. Petinin 556. Butylamin 556. Amylamin 556. Pyridin 556. Anilin 557. Anilinfarben 558. Picolin 559. Toluidin 560. Lutidin 560. Xylidin 561. Collidin 561. Cumidin 561. Cymidin 562. Chinolin 562. Coniin 562. Nicotin 563. Thialdin 563. Selenaldin 564. Thiosinnamin 564. Anisidin 564.

B. Nicht flüchtige organische Basen.

(S. 565.)

Chinin 566. Cinchonin 567. Chinidin 567. Strychnin 568. Brucin 569. Opiumalkaloïde 569. Veratrin 571. Atropin 572. Solanin 572. Emetin 572. Digitalin 572. Cocaïn 572. Physostigmin 572. Caffeïn 572. Theobromin 573. Harnstoff 574. Kreatinin 576. Pelosin 576. Bebeerin 576. Piperin 577. Glycocoll 577. Sarkosin 578. Alanin 579. Leucin 579. Tyrosin 580. Taurin 581. Carbothialdin 581. Hypoxanthin 582. Xanthin 582. Guanin 583. Cystin 583. Phosphorhaltige Basen 584.

V. Alkohole.

(S. 584—610.)

Alkohole 584. Allgemeines 584. Methyl und Methylalkohol 586. Schwefelsaurer Methyläther 587. Methylschwefelsäure 588. Schwefelsaurer Methyläther 587. Methylschwefelsäure 588. Salpetersaurer Methyläther 588. Oxalsaurer Methyläther 588. Andere Methylverbindungen 588. Arsendimethyl oder Kakodyl 589. Zinkmethyl 590. Stibmethyl 591. — Aethylalkohol 591. Aethyl 591. Aethylwasserstoff 592. Aether 592. Aethersäuren 592. Essigsaures Aethyl 596. Salpetrigsaures Aethyl 596. Oxalsaures Aethyl 597. Buttersaures Aethyl 597. Kohlensaures Aethyl 597. Neutrales schwefelsaures Aethyl 598. Neutrales phosphorsaures Aethyl 598. Aetherschwefelsäure 598. Aetherphosphorsäure 599. Aetherschwefelkohlensäure oder Xanthogensäure 599. Chloräthyl 600. Aethylenchlorid 600. Bromäthyl 600. Jodäthyl 600. Schwefeläthyl 601. Mercaptan 601. Cyanäthyl 602. Weinöl 603. Isäthionsäure 603. Aethionsäure 603. Stibäthyl 604. — Propylalkohol 604. — Butylalkohol 605. — Amylalkohol 605. Amyläther 606. Amylen 606. — Capronylalkohol 607. — Oenanthylalkohol 607. — Caprylalkohol 607. — Cetyl-, Cerotyl- und Melissylalkohol 608. — Allylalkohol 608. Propylen 608. Allyloxyd 608. Allylsulfuret 609. Allylsulfocyanür 609. Allyljodür 609. — Benzylalkohol 609. — Zimmtalkohol 609. — Cuminalkohol 609. — Mehratomige Alkohole 610.

VI. Zersetzungproducte organischer Körper.

(S. 611—643.)

Allgemeines 611. Geistige Gährung 612. (Hefe 614. Alkohol 614. Alkoholometrie 615. Branntwein 616. Bier 616. Wein 617. Brot 617.

Fermentole 618). Milchsäuregährung 618. Buttersäuregährung 618. Pektinsäuregährung 619. Essiggährung 619. Schleimgährung 619. — Fäulniss 620. Fäulnisswidrige Mittel 620. Verwesung und Vermoderung 621.

Producte durch Einwirkung der Wärme 622. Destillation und Verkohlung des Holzes und der Kohle 622 (Holzessig 623. Holzgeist 623. Kreosot 623. Naphtalin 624. Naphtylamin 624. Phtalsäure 625. Anthracen 625. Anthrachinon (Oxyanthracen) 625. Anthrachinonsulfosäure 625. Alizarin (Dihydroxylanthrachinon) 625). — Paraffin 625. Destillation thierischer Substanzen 626. Knochenöl 626. — Producte der trockenen Destillation der Säuren 626 (Ketone 626. Aceton 627. Metaceton 627.) Amide 627 (Acetamid 629. Aethylacetamid 629. Benzamid 629. Oxamid 629. Oxaminsäure 630. Succinamid 630).

Cyan und seine Verbindungen 630. Cyan 630. Paracyan 631. Paracyansäure 632. Cyansäure 632. Knallsäure 632. Cyanursäure 633. Cyamelid 634. Isocyanursäure 634. Chlorcyan 634. Cyanwasserstoffsäure 634. Cyankalium 636. Cyanquecksilber 637. Cyansilber 637. Eisencyanür 637. Eisencyanid 637. Ferrocyankalium 638. Berlinerblau 639. Nitroprusside 639. Nitroprussidwasserstoffsäure 640. Nitroprussidkalium 640. Nitroprussidnatrium 640. Ferrocyanwasserstoffsäure 640. Ferridcyankalium 640. Ferridcyanwasserstoffsäure 641. Schwefelcyan 641. Schwefelcyankalium 642. Schwefelcyanquecksilber 642. Mellon 642. Mellonkalium 643. Mellonwasserstoffsäure 643. Pseudomellon 643.

Die Chemie.

Einleitung.

Allgemeines. Das Gesammtgebiet der Naturwissenschaft (Naturkunde) zerfällt in die Naturgeschichte und in die Naturlehre (Physik im weiteren Sinne). Während die erstere die Naturkörper nach ihren inneren und äusseren Formen betrachtet und ihre charakteristischen Kennzeichen hervorhebt, um sie mit deren Hülfe in ein System zu vereinigen, beschäftigt sich die Naturlehre mit den Veränderungen, welche sich an den Naturkörpern zeigen, und sucht die Kräfte und Gesetze zu ermitteln, welche jenen Veränderungen zu Grunde liegen.

Die Naturlehre hat es nun entweder zu thun mit den an den anorganischen Körpern thätigen Kräften, oder sie wendet sich zur Lebenskraft der organischen Geschöpfe und sucht die Functionen der einzelnen Organe und die Art ihrer Wirkung zu erforschen. Dieser letztere Theil der Naturlehre bildet die Physiologie; die erstere dagegen trennt sich wieder in die Chemie (chemische Naturlehre) und in die Physik (im engeren Sinne). Die Grenzen beider Wissenschaften, der Chemie und der Physik, sind nicht genau zu bezeichnen, weil beide in vielen, ja man könnte behaupten, in den meisten Punkten in einander greifen. Eine scharfe Definition des Begriffes Chemie ist daher nicht wohl zu geben. Jedoch lässt sich im Allgemeinen sagen, dass die Chemie diejenigen Veränderungen der Körperwelt in Betracht zieht, welche in der Zusammensetzung der einzelnen Bestandtheile der Körper Platz greifen, während die Physik sich mit denjenigen Erscheinungen beschäftigt, bei welchen die Zusammensetzung keine Veränderung erleidet.

Von den Körpern und ihren Eigenschaften. Was sich unseren Sinnen als raumerfüllend darstellt, wird Materie oder Stoff genannt. Materie von begrenzter Ausdehnung heisst Körper. Jeder Körper kann nun entweder einfach oder zusammengesetzt sein.

Einfach wird ein Körper genannt, wenn derselbe in keine ungleichartigen Bestandtheile zerlegt werden kann. Nimmt man ein Stück Schwefel und reibt dasselbe in einem Mörser zu dem feinsten Pulver, so wird ein jedes dieser kleinsten Theilchen alle Eigenschaften des ursprünglichen Stückes haben und sich von demselben nur durch die Grösse unterscheiden; durch kein Mittel können wir den Schwefel in ungleichartige Theile zerlegen. Da sich nun der Schwefel nicht zerlegen lässt, so heisst er ein einfacher Körper.

Einfache Körper. Solche einfache oder unzerlegbare (d. h. bis jetzt unzerlegte) Körper nennt man Grundstoffe, Urstoffe oder chemische Elemente. Das, was die Alten unter Elementen verstanden, sind keineswegs einfache Körper, da wir Wasser und Erde in Bestandtheile zerlegen können; ebenso ist die Luft ein Gemenge von zwei einfachen Körpern; das Feuer ist endlich kein Körper, sondern nur eine Erscheinung unter Wärme- und Lichtentwickelung, die man bei der Verbindung zweier Körper bemerkt. Man kennt bis jetzt 67 Elemente. Höchst wahrscheinlich ist aber diese Anzahl noch nicht vollständig und es ist zu vermuthen, dass man bei der Untersuchung neuer Mineralien und durch die Ausbildung und Anwendung der Spectralanalyse noch weitere einfache Körper auffinden wird.

Zusammengesetzte Körper. Zusammengesetzte oder zerlegbare Körper entstehen durch die Vereinigung von 2, 3 oder mehreren einfachen Körpern. Bringt man z. B. Kupferoxyd mit Schwefelsäure und etwas Wasser zusammen, so bemerkt man nach einiger Zeit in der Flüssigkeit schöne blaue Krystalle, die unter dem Namen Kupfervitriol bekannt sind. Diese Krystalle bestehen aus Kupferoxyd, Schwefelsäure und Wasser; diese drei Körper nennt man die Bestandtheile des Kupfervitriols. Da aber nun diese drei Substanzen keine einfachen Körper sind (Kupferoxyd besteht nämlich aus Kupfer und Sauerstoff, Schwefelsäure aus Schwefel und Sauerstoff, und Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff), so nennt man sie die näheren Bestandtheile; und die einfachen Körper, Kupfer, Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff, aus welchen die näheren Bestandtheile bestehen, die entfernteren. Verbindungen von zwei Elementen heissen Verbindungen erster Ordnung. Beispiele: Schwefelsäure, aus Schwefel und Sauerstoff; Thonerde, aus Aluminium und Sauerstoff; Salzsäure, aus Chlor und Wasserstoff; Ammoniak, aus Stickstoff und Wasserstoff. Durch Combination von Verbindungen erster Ordnung entstehen Verbindungen zweiter Ordnung.

Beispiele: Salmiak, aus Salzsäure und Ammoniak; schwefelsaure Thonerde, aus Schwefelsäure und Thonerde. Verbinden sich Verbindungen zweiter Ordnung mit einander, so bilden sie Verbindungen dritter Ordnung. Beispiele: Alaun, aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali; Feldspath, aus kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Kali.

Analysis und Synthesis. Die Chemie kennt zwei Wege, um die Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers zu erfahren, entweder scheidet sie die Bestandtheile einzeln ab, indem sie die Verbindung nach gewissen Regeln aufhebt, oder sie verbindet die einzelnen Bestandtheile zu einem zusammengesetzten Körper. Insofern also die Chemie Körper in ihre Bestandtheile trennt, nennt man diesen Theil der Chemie den analytischen oder die Analysis, insofern sie aber aus Bestandtheilen neue zusammengesetzte Körper bildet, den synthetischen Theil oder die Synthesis. Die Methode der Synthesis giebt dem durch die Analyse gewonnenen Resultate die vollste Beweiskraft, daher sucht der Chemiker, wo nur immer möglich, diese beiden Beweise für die Zusammensetzung eines Körpers in Ausführung zu bringen. Die analytische Chemie beschäftigt sich entweder nur mit der Qualität der Bestandtheile und heisst dann qualitative Analyse, oder sie nimmt auch Rücksicht auf die Menge und ist in diesem Falle quantitative Analyse. (Die Quantität der Bestandtheile ermittelt man entweder durch Wägung oder durch Messung; letztere Art der quantitativen Analyse heisst die volumetrische oder die Titriranalyse.)

Verwandtschaft und Affinität. Ebenso wie es in der Physik mechanische Naturkräfte giebt, lehrt uns auch die Chemie Kräfte kennen, durch welche ungleichartige Körper sich in der Berührung anziehen und ein Ganzes bilden. Eine der wichtigsten dieser Naturkräfte ist die Verwandtschaft oder Affinität. Diese Verwandtschaft ist nun für verschiedene Körper auch eine verschiedene; durch dieselbe kann man Körper mit einander verbinden und von einander trennen. Uebergiesst man etwas Potasche, die aus einer Säure, der Kohlensäure, und einem andern Körper, dem Kali, besteht, mit Essig, so bemerkt man ein Aufbrausen, und wenn man genug Essig hinzugesetzt hat, so hat die vorher scharfe Substanz ihren ätzenden Geschmack verloren und ist in eine mildschmeckende Flüssigkeit verwandelt worden. Die Chemie lehrt nun, dass hierbei die in dem Essig enthaltene Säure, die Essigsäure, zu dem Kali mehr Verwandtschaft hat, als die Kohlensäure, deshalb verbinden sich beide zu einer neuen Ver-

bindung, dem essigsauren Kali, und die Kohlensäure wird frei und entweicht unter Aufbrausen. Diese Art der Verwandtschaft, wobei ein aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzter Körper in der Weise durch einen anderen hinzugebrachten zersetzt wird, dass dieser andere sich mit einem der beiden Bestandtheile zu einem neuen Körper vereinigt, während der übrig bleibende Bestandtheil ausgeschieden wird, heisst einfache Wahlverwandtschaft, weil der zugesetzte Körper gleichsam zwischen beiden Bestandtheilen zu wählen scheint. Bezeichnen wir den zusammengesetzten Körper (A + C) und den anderen hinzugebrachten Körper mit B, so lässt sich diese Art der Verwandtschaft durch folgendes Schema ausdrücken:

Einfache Wahlverwandtschaft.

$$(A + C) + B = (A + B) + C$$

Da B an die Stelle von C getreten ist, so nennt man diese Art der Zerlegung eine Zerlegung durch Substitution.

Beispiel: Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Zink geben Chlorzink und Wasserstoff. Kohlensaures Calcium (Marmor oder Kreide) und Salpetersäure geben salpetersaures Calcium und Kohlensäure. Wasser (Wasserstoffoxyd) und Kalium geben Kaliumoxyd und Wasserstoff.

Doppelte Wahlverwandtschaft.

Bringt man aber zwei aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzte Körper zusammen, so dass zwei neue Körper entstehen, so heisst diese Art der Wahlverwandtschaft die doppelte. Neuerdings nennt man diese Art der Zersetzung auch Wechselzersetzung oder Tauschzersetzung:

$$(A + C) + (B + D) = (A + D) + (B + C)$$

Beispiel: Bleizucker oder essigsaures Blei und chromsaures Kalium	geben	chromsaures Blei oder Chromgelb und essigsaures Kalium.
Salpetersaures Barium u. schwefelsaures Natrium	geben	schwefelsaures Barium u. salpeters. Natrium.
Chlorwasserstoff und Schwefeleisen	geben	Schwefelwasserstoff und Chloreisen.

Prädisponirende Verwandtschaft.

Oft kann ein Körper A eine Verbindung B + C nur dann zersetzen und einen Bestandtheil an sich ziehen, wenn ein dritter Körper D hinzukommt. Diese Verwandtschaft nennt man prädisponirende.

Beispiel: Bringt man zu einem Stück Eisen (A) Wasser (B + C), so wird das Eisen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzen, setzt man aber etwas Schwefelsäure (D) hinzu, so findet eine Gasentwickelung statt; das Wasser, aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, wird zersetzt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen zu Eisenoxydul und der Wasserstoff wird frei. Indem sich nun das Eisenoxydul mit der Schwefelsäure verbindet, lässt sich aus der Flüssigkeit durch Eindampfen schwefel-

saures Eisenoxydul oder Eisenvitriol erhalten. In diesem Falle veranlasst also die Schwefelsäure das Eisen das Wasser zu zersetzen und eine Base zu bilden. Die prädisponirende Zersetzung tritt ein, wenn z. B. eine Säure auf einen Körper einwirkt, der keine Base ist, oder eine Base auf einen Körper, der keine Säure ist; in dem erstern Falle wird, wenn die Bedingungen dazu vorhanden sind, eine Base, in dem zweiten Falle eine Säure gebildet.

Reciproke Verwandtschaft. Mit dem Namen der reciproken Verwandtschaft hat man alle jene Fälle der Verwandtschaftsäusserung bezeichnet, bei welchen je nach den Umständen die Resultate der Verwandtschaften zwischen den nämlichen Substanzen wechselnd sind.

Beispiel: Bringt man schweflige Säure, Jod und Wasser zusammen, so bildet sich (bei grosser Verdünnung) Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure

$$SO_2 + J_2 + H_2O = SO_3 + 2HJ$$

aus Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure können sich aber auch (bei nicht genügender Verdünnung) schweflige Säure und Jod regeneriren:

$$SO_3 + 2HJ = SO_2 + J_2 + H_2O.$$

Gemenge und Mischung oder Verbindung. Wenn man z. B. zwei Körper trocken durch Zusammenreiben mengt oder einen in Wasser löslichen Körper mit Wasser zusammenbringt, so z. B. Zucker in Wasser löst, so findet keine chemische Einwirkung statt und die Eigenschaften beider Körper sind dieselben geblieben. So unterscheidet sich der aufgelöste Zucker von dem im festen Zustande nur dadurch, dass er sehr fein zertheilt ist.

In einer Verbindung aber findet stets chemische Einwirkung statt, die Eigenschaften der einzelnen Körper werden aufgehoben, weil ein neuer Körper mit neuen Eigenschaften erzeugt wird. So verbindet sich Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, das weder dem Wasserstoff noch dem Sauerstoff ähnelt, Schwefel und Quecksilber zu Zinnober, der weder gelb und schmelzbar wie der Schwefel, noch metallglänzend und flüssig wie das Quecksilber, sondern ein rother, fester Körper ist. Der flüssige und gasförmige Zustand und Erhöhung der Temperatur befördern im Allgemeinen das Zustandekommen einer chemischen Verbindung.

Atome u. Moleküle. Alle Körper bestehen aus einer Vereinigung unzähliger kleiner Theilchen. Wenn man ein Stück irgend eines Körpers in das feinste Pulver verwandelt hat, so kann man in der Einbildung ein jedes dieser Theilchen noch weiter zertheilen und endlich eine Grenze annehmen, bei welcher der Körper nicht weiter zertheilt werden kann. Diese kleinsten Theilchen nennt man Atome. Es giebt solcher Atome in den einfachen und in den zusammengesetzten

Körpern, in den ersten sind es einfache, in den zweiten zusammengesetzte Atome. So wird also ein Schwefelatom nur aus Schwefel, ein Zinnoberatom aber aus Quecksilber und Schwefel bestehen. Man nimmt an, dass durch die Aneinanderlagerung der Atome verbundene Atome entstehen, durch deren Aggregation man die Körpertheilchen oder Partikelchen erhält, zu denen man durch mechanische Theilung gelangen kann. Ehedem nahm man das Wort Atom gleichbedeutend mit Molekül; gegenwärtig versteht man aber unter Molekül die kleinsten Massenbeträge der Körper, die im freien Zustande existiren können, während Atome die kleinsten Massenbeträge genannt werden, die in Verbindungen vorkommen. Die Moleküle sind mithin Gruppen von Atomen. Aus Verbindungen ausgeschiedene Atome verbinden sich zu Molekülen. Ein Molekül besteht daher wenigstens aus zwei Atomen. So ist das Molekül des Wasserstoffs H_2 d. h. es besteht aus 2 Atomen Wasserstoff.

Cohäsion. Die Atome haben das Bestreben, vereinigt zu bleiben, dieses Streben rührt von einer Kraft her, die man die Resultirende zwischen der Molekularattraction oder Massenanziehung und der Molekularrepulsion oder Massenabstossung nennt. Diese Anziehung wird Cohäsion genannt, wenn sie zwischen Atomen derselben Natur stattfindet, und Affinität zwischen Atomen verschiedener Natur. Die Atome verbinden sich vermöge ihrer Affinität oder chemischen Anziehung und bilden eine Verbindung; die Atome des neuen Körpers werden aber durch die Cohäsion zusammengehalten.

Atomgewichte. Eines der besten Merkmale einer chemischen Verbindung besteht darin, dass deren Bestandtheile nur in einem bestimmten Verhältnisse zusammengetreten sind. Es ist in der Chemie unumstössliche Thatsache, dass sich die Körper untereinander nur in einfachen, bestimmten, unabänderlichen Verhältnissen verbinden können. Verbindet man z. B. 32 Gramm Schwefel mit 200 Grm. Quecksilber, so erhält man 232 Grm. Zinnober, weil Schwefel mit Quecksilber sich in dem Verhältniss von 32 : 200 verbindet; hätte man aber zu 32 Grm. Schwefel 220 Grm. Quecksilber gebracht, so würde man ebenfalls nur 232 Grm. Zinnober erhalten können, weil 20 Grm. Quecksilber zu viel zugesetzt wurden, die sich frei neben dem Zinnober befinden müssen.

Die Zahlen nun 32 für Schwefel und 200 für Quecksilber drücken diejenigen Gewichtsmengen aus, in welchen sich diese beiden Körper mit allen anderen Elementen verbinden können. Diese Zahlen nennt man die Atomgewichte der Elemente.

Aus Vorstehendem folgt, dass die Gewichtsmengen, in welchen sich die Körper mit einander verbinden, in einem bestimmten Zahlenverhältnisse zu einander stehen.

Atomgewichte der Elemente.

Da der Wasserstoff das kleinste Atomgewicht hat und die Atomgewichte vieler anderer Elemente Vielfache des Wasserstoffatomgewichtes sind, so hat man in der neueren Zeit bei der Bestimmung der Atomgewichte der Elemente fast allgemein das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit angenommen. Früher nahm man das Atomgewicht des Sauerstoffs als Einheit an.

Nachfolgende Tabelle giebt die Atomgewichte und die Symbole der Elemente:

Atomgewichte der einfachen Stoffe.

H = 1.

Aluminium	Al	27,4	Jod	J	127
Antimon	Sb	122	Indium	Jd	71,8
Arsen	As	75	Iridium	Jr	198
Barium	Ba	137	Kalium	K	39,1
Berillium	Be	14	Kobalt	Co	59
Blei	Pb	207	Kohlenstoff	C	12
Bor	B	11	Kupfer	Cu	63,4
Brom	Br	80	Lanthan	La	92,8
Cadmium	Cd	112	Lithium	Li	7
Caesium	Cs	133	Magnesium	Mg	24
Calcium	Ca	40	Mangan	Mn	55
Cerium	Cr	92	Molybdän	Mo	92
Chlor	Cl	35,5	Natrium	Na	23
Chrom	Cr	52	Nickel	Ni	59
Didym	Di	96	Niobium	Nb	95
Erbium	E	112,6	Osmium	Os	199,2
Eisen	Fe	56	Palladium	Pd	106,6
Fluor	Fl	19	Platin	Pt	197,4
Gold	Au	197	Phosphor	P	31

Atomgewichte der einfachen Stoffe.

H = 1.

Quecksilber	Hg	200	Thorium	Th	231
Rhodium	Rh	104,4	Thallium	Tl	204
Rubidium	Rb	85,4	Titan	Ti	50
Ruthenium	Ru	104,4	Uran	U	120
Sauerstoff	O	16	Vanadium	V	51,3
Schwefel	S	32	Wasserstoff	H	1
Selen	Se	80	Wismuth	Bi	210
Silber	Ag	108	Wolfram	W	184
Silicium	Si	28	Yttrium	Y	61,7
Stickstoff	N	14	Zink	Zn	65,2
Strontium	Sr	87,5	Zinn	Sn	118
Tantal	Ta	182	Zirkonium	Zr	89,6
Tellur	Te	128			

Die neben dem Namen des Elementes stehenden Zeichen sind die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen, daher z. B. Wasserstoff (Hydrogenium) = H, Sauerstoff (Oxygenium) = O, Quecksilber (Hydrargyrum) = Hg. Sind mehrere Elemente mit gleichem Anfangsbuchstaben des lateinischen Namens vorhanden, so setzt man neben den Anfangsbuchstaben noch einen Vocal oder Consonanten, z. B. Cadmium Cd, Caesium Cs, Kupfer Cu, Chlor Cl, Titan Ti, Thallium Tl, Tellur Te, Tantal Ta u. s. w.

Stöchiometrie. Unter Stöchiometrie oder chemischer Messkunde versteht man denjenigen Theil der Chemie, welcher sich mit den Gesetzen der Zusammensetzung der Verbindungen nach festen Verhältnissen und den Anwendungen derselben zu chemischen Berechnungen befasst.

Die Erfahrung hat folgende drei stöchiometrische Gesetze kennen gelehrt:

1. Das Gesetz der Erhaltung der Quantität der Materie. Nach diesem Gesetz der Quantitätserhaltung ist das Gewicht eines aus verschiedenen Bestandtheilen zusammengesetzten Körpers gleich der Summe der Gewichte seiner Bestandtheile. Bei einer chemischen Verbindung oder Trennung erleidet das Gewicht der Körper keine Aenderung.

2. *Das Gesetz der bestimmten Proportionen*, nach welchem sich, wie schon erörtert wurde, die Körper mit einander nur in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen verbinden.

Ein Atom eines Elementes verbindet sich mit einem, zwei, drei oder mehreren Atomen eines anderen Elementes.

Zwei Atome eines Elementes können sich mit drei oder fünf oder sieben Atomen eines anderen Elementes verbinden.

3. *Das Gesetz der multiplen Proportionen.* Viele Elemente vereinigen sich aber nicht nur in einem einzigen, durch die Atomgewichte ausgedrückten Verhältnisse, sondern in zwei, drei, vier, selbst fünf Verhältnissen. Wenn dies der Fall ist, wenn sich zwei Elemente mit einander in mehreren Verhältnissen verbinden, so lassen sich diese Verhältnisse immer in Zahlen ausdrücken, die man aus denen der niedrigsten Verbindungsstufe erhält, wenn man entweder einen oder auch beide Bestandtheile nach Zahlen vervielfacht, die in den ersten Gliedern der Reihe der natürlichen Zahlen liegen.

Beispiel. Kohlenstoff verbindet sich mit Sauerstoff in dem Verhältnisse der Atomgewichte; also 12 Th. Kohlenstoff erfordern 16 Th. Sauerstoff, diese Verbindung ist das Kohlenoxyd; 12 Th. Kohlenstoff können sich aber auch mit 2×16 Th. Sauerstoff verbinden und Kohlensäure erzeugen. 14 Th. Stickstoff verbinden sich mit 16, mit 2×16, mit 3×16 u. s. w. Sauerstoff.

Gasförmige Körper verbinden sich ebenfalls nur in bestimmten und einfachen Verhältnissen ihrer Volumen. Das Produkt dieser Verbindung zeigt in Bezug auf das Volumen ein sehr einfaches Verhältniss zu dem seiner Bestandtheile. So verbinden sich mit einander

2	Vol.	Wasserstoff	mit	1	Vol.	Sauerstoff	zu	2	Vol. Wassergas;
3	„	Wasserstoff	„	1	„	Stickstoff	„	2	„ Ammoniakgas;
1	„	Chlor	„	1	„	Wasserstoff	„	2	„ Salzsäuregas;
1	„	Stickstoff	„	1	„	Sauerstoff	„	2	„ Stickstoffoxydgas;
1	„	Quecksilbergas	„	1	„	Chlor	„	1	„ Quecksilberchlorid.

Bei sehr vielen Verbindungen von Gasen findet demnach Verdichtung (Contraction) statt.

Regelmässigkeit der Atomgewichte unter sich.

Bei Vergleichung der Atomgewichte der Elemente unter sich stellt sich heraus, dass ein grosser Theil davon Multipla nach ganzen Zahlen vom Atomgewichte des Wasserstoffs sind. Ferner findet sich, dass die Atomgewichte zweier Elemente nicht selten sich verhalten wie 1 : 1, oder wie 1 : 2. So ist z. B. das Atomgewicht von

Ruthenium u. Rhodium	=	104,4
Nickel u. Kobalt	=	59
Cer u. Lanthan	=	92

Ferner verhält sich Sauerstoff	16 : Schwefel	32	=	1 : 2
Stickstoff	14 : Eisen	56	=	1 : 4
Eisen	56 : Cadmium	112	=	1 : 2

Triaden. Endlich bemerkt man gewisse Regelmässigkeiten in den Atomgewichten in den sogenannten Triaden, worunter man Gruppen von je drei Elementen versteht, in welchen das Atomgewicht des einen Elementes approximativ das arithmetische Mittel der Atomgewichte der beiden andern Elemente ist. Beispiele solcher Triaden sind folgende:

Kalium	39,1	
Natrium	23	$\frac{K + Li}{2}$ = 23,05 (statt 23) = Na,
Lithium	7	
Kalium	39,1	
Caesium	133	$\frac{K + Cs}{2}$ = 86,05 (statt 85,4) = Rb,
Rubidium	85,36	
Schwefel	32	
Selen	80	$\frac{S + Te}{2}$ = 80 = Se,
Tellur	128	
Calcium	40	
Barium	137	$\frac{Ca + Ba}{2}$ = 89 (statt 87,5) = Sr,
Strontium	87,5	
Mangan	55	
Eisen	56	$\frac{Mn + Co}{2}$ = 57 (statt 58) = Fe,
Kobalt	59	
Chlor	35,5	
Brom	80	$\frac{Cl + J}{2}$ = 81,2 (statt 80) = Br,
Jod	127	
Phosphor	31	
Arsen	75	$\frac{P + Sb}{2}$ = 76,5 (statt 75) = As.
Antimon	122	

Regelmässigkeit der Abstände der Atomgewichte gewisser Elemente. Die Atomgewichte gewisser Elemente zeigen nicht selten eine Regelmässigkeit der Abstände, so ist

Sauerstoff	16 .	Magnesium	8 . 3	Stickstoff	14
Schwefel	16 . 2	Calcium	8 . 5	Phosphor	14 + 17
Selen	16 . 5	Strontium	8 . 11	Arsen	14 + 17 + 44
Tellur	16 . 8	Barium	8 . 17	Antimon	14 + 17 + 88

Chemische Formeln. Was man unter dem Atomgewicht eines einfachen Körpers versteht, ist hinreichend erörtert worden; unter dem Atomgewicht eines zusammengesetzten Körpers versteht man ~~daher~~ die Summe der Atomgewichte seiner Bestandtheile. Die Kohlensäure besteht z. B. aus einem Atom Kohlenstoff = 12 und 2 Atomen Sauerstoff = (2 × 16) 32, das Atomgewicht der Kohlensäure ist demnach (12 + 32) = 44. Das Atomgewicht der Kreide (kohlensaures Calcium) ist 100, denn $Ca\ C\ O_3$

$$40 + 12 + 48 = 100$$

das des Alkohols ist 46,
denn $C_2\ H_6\ O$

$$(12 \,.\, 2) + (6 \,.\, 1) + (16) = 46.$$

Ein Ausdruck nun, welcher die Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers anzeigt, wird eine chemische oder stöchiometrische Formel genannt. So würde die Formel der Kohlensäure sein C + 2 O oder nach der gewöhnlichen Schreibart CO_2.

Besteht ein Körper aus verschiedenen näheren Bestandtheilen wie z. B. der schon oben erwähnte Kupfervitriol (Kupfer, Schwefelsäure und fünf Molekülen Wasser), so schreibt man seine Formel entweder:

$$CuO,\ SO_3 + 5\,H_2\ O$$

oder

$$Cu\ SO_4 + 5H_2\ O.$$

Zusammengesetzte Körper, in welchen ein Element als Doppelatom enthalten ist, drückt man so aus, dass man das Zeichen des als Doppelatom vorhandenen Elementes horizontal durchstreicht.

Da der Sauerstoff ungemein häufig in Verbindungen vorkommt, so bezeichnete man früher die Anzahl der Sauerstoffatome durch eben so viel Punkte, welche man über das andere mit Sauerstoff verbundene Element setzt. Die Schwefelatome bezeichnete man zuweilen mit dem Zeichen ', das man über das andere Element setzt; so bedeutete z. B. $\overset{'''}{K}$ eine Verbindung von 1 At. Kalium mit 3 At. Schwefel. Da man indessen gegenwärtig die Atomigkeit (Valenz, Werthigkeit) eines Elementes oder eines Radikales mit ähnlichen Zeichen bezeichnet, so wird das Schwefelzeichen gegenwärtig kaum noch angewendet.

Empirische und rationelle Formeln. Die chemischen Formeln, welche man durch die Analyse eines zusammengesetzten Körpers erhält, sind der Ausdruck des Versuches. Hat man z. B. den Kupfervitriol analysirt und gefunden, dass derselbe aus 1 At. Kupfer, 1 At. Schwefel, 10 At.

Wasserstoff und 9 At. Sauerstoff besteht, so kann man mit Fug und Recht die Zusammensetzung des Kupfervitriols ausdrücken durch:

$$Cu + S + 10H + 9O.$$

Da aber diese Formel nichts als ein Ausdruck des Versuches ist und sich damit eine Vorstellung über die näheren Bestandtheile der Verbindung nicht verknüpfen lässt, so wird eine solche Formel eine empirische oder eine Molekularformel genannt. Drückt man aber die Formel so aus, dass man aus ihr ersieht, dass der Körper aus Schwefelsäure, Kupfer und Wasser besteht:

$$Cu\,SO_4 + 5\,H_2\,O$$

oder

$$Cu\,O,\,SO_3 + 5\,H_2\,O$$

so nennt man diese Formel eine rationelle, oder weil diese Formel die Constitution oder Structur der Verbindung ausdrückt, eine Constitutionsformel.

Berechnung der procentischen Zusammensetzung eines Körpers aus seiner Formel.

Will man aus der Formel eines Körpers die procentische Zusammensetzung desselben berechnen, so geschieht dies auf folgende Weise: Es sei z. B. die procentische Zusammensetzung des schwefelsauren Barium $= BaSO_4$ oder BaO,SO_3 in der Weise zu berechnen, dass man die Menge des darin anzunehmenden Baryts (BaO) und der Schwefelsäure erfährt, so ist:

$$\begin{array}{rl} BaO = & 153 \\ SO_3 = & 80 \\ \hline & 233 \end{array}$$

die Zahl 233 das Molekulargewicht des schwefelsauren Bariums, mithin

a) $BaO, SO_3 : BaO$

$$233 : 153 = 100 : x$$
$$x = 65{,}6$$

b) $BaO, SO_3 : SO_3$

$$233 : 80 = 100 : x$$
$$x = 34{,}4$$

die procentische Zusammensetzung des schwefelsauren Bariums ist demnach

$$\begin{array}{rl} BaO = & 65{,}6 \\ SO_3 = & 34{,}4 \\ \hline & 100{,}0 \end{array}$$

Berechnung einer Formel aus den Resultaten der Analyse eines Körpers.

Um aus den Resultaten der Analyse eines Körpers die Formel desselben zu berechnen, dividirt man die Procente der Bestandtheile durch das Gewicht eines Atomes oder Moleküles derselben. Die Quotienten stehen dann unter einander in

dem Verhältnisse der Atome oder Moleküle. Hierbei ist zu bemerken, dass die Resultate der besten Analysen niemals vollkommen der Ausdruck der Wahrheit sind, sondern sich ihr nur immer mehr oder weniger nähern.

Man habe z. B. bei der Analyse des Zinnobers gefunden, dass derselbe in 100 Theilen aus 86,175 Th. Quecksilber und 13,825 Th. Schwefel besteht. Soll nun aus diesen Resultaten die Formel des Zinnobers berechnet werden, so dividirt man 86,175 durch das Atomgewicht des Quecksilbers = 200; 13,825 durch das Atomgewicht des Schwefels = 32;

$$\frac{86,175}{200} = 0,43 \qquad \frac{13,825}{32} = 0,43.$$

Die Quotienten 0,43 sind aber gleich, daher das Verhältniss der Atome wie 1 : 1 und die Formel des Zinnobers: HgS.

Elektrochemische Theorie.

Die Physik lehrt, dass bei der Vereinigung ungleichartiger Elektricitäten Licht- und Wärmeentwicklung stattfindet; in Folge dessen glaubte man, dass auch die oft zu bemerkende Feuererscheinung bei chemischer Verbindung ungleichartiger Körper aus einer Ausgleichung der entgegengesetzten elektrischen Zustände erklärt werden könne. Man schrieb die Anziehung der sich mit einander verbindenden ungleichartigen Körper entgegengesetzt elektrischen Zuständen zu, welche sich auch durch die elektrolytische Zersetzung (Elektrolyse) schon zu erkennen giebt, indem ein Bestandtheil nach dem positiven Pole (+ Pole), und der andere nach dem negativen (— Pole) hingezogen wird. Aber ebenso wie man einen Körper in seine Bestandtheile zerlegen und aus den Bestandtheilen häufig wieder den vorigen Körper bilden kann, lässt sich durch strömende Elektricität ein Körper in seine Bestandtheile trennen; durch den elektrischen Funken lassen sich aber auch die Bestandtheile wieder vereinigen. In Bezug auf die elektrochemische Theorie muss noch erwähnt werden, dass sich Körper um so leichter verbinden, je grösser die Menge der in ihnen enthaltenen entgegengesetzten Elektricität ist.

Elektropositive und elektronegative Körper.

Diejenigen Körper, welche beim Zersetzen durch Elektrolyse sich am positiven Pole ansammeln, sind elektronegative, weil bekanntlich ungleichnamige Elektricitäten sich anziehen und gleichnamige sich abstossen, die am negativen Pole sich ansammelnden sind elektropositive Bestandtheile. Wenn zwei elektronegative Körper sich verbinden, so verhält sich derjenige, welcher am wenigsten elektronegativ ist, zu dem anderen elektopositiv.

Folgende Tabelle zeigt die Körper nach ihrem elektrochemi-

schen Verhalten; sie beginnt mit dem am meisten elektronegativen und endigt mit dem am meisten elektropositiven. Jeder Körper dieser Reihe verhält sich zu dem folgenden elektronegativ und zu jedem vorstehenden elektropositiv.

—Sauerstoff	Gold
Fluor	Quecksilber
Chlor	Silber
Brom	Kupfer
Jod	Wismuth
Schwefel	Zinn
Stickstoff	Blei
Phosphor	Kobalt
Arsen	Platin
Nickel	Zink
Eisen	Aluminium
Bor	Calcium
Kohlenstoff	Strontium
Antimon	Barium
Silicium	Kalium
Wasserstoff	Natrium +

Das elektrolytische Gesetz. Chemische Verbindungen, die sich entweder im geschmolzenen oder vermittelst eines Auflösungsmittels im tropfbar flüssigen Zustande befinden, werden durch strömende Elektricität dergestalt zersetzt, dass sich der eine Bestandtheil an der Eintrittsstelle des elektrischen Stromes in die Flüssigkeit, der andere Bestandtheil an der Austrittsstelle des elektrischen Stromes befindet. Die Zerlegung eines Stoffes durch strömende Elektricität wird Elektrolyse genannt; derjenige Körper, welcher durch Elektricität zerlegt werden kann, heisst ein Elektrolyt; die Stellen des Ein- und Austrittes die Elektroden, und zwar die Eintrittsstelle oder der positive Pol die Anode und die Austrittsstelle oder der negative Pol die Kathode. Die Bestandtheile des durch Elektricität zersetzten Körpers nennt man die Jonen, den an der Anode ausgeschiedenen Bestandtheil das Anion und den an der Kathode auftretenden Körper das Kation. Derjenige elektrische Strom, welcher die Elektrolyse von einem Molekulargewichte Wasser zu bewirken vermag, kann in jeder andern binär zusammengesetzten Substanz, welche er durchdringen kann, ebenfalls eine äquivalente Menge derselben zersetzen; daraus folgt: dass die durch den elektrischen Strom zerlegten Gewichtsmengen sich wie die chemischen Aequi-

valente verhalten. Dieses Gesetz wurde von Faraday aufgestellt und ist unter dem Namen des elektrolytischen Gesetzes bekannt.

Zersetzung von Körpern durch Elektrolyse. Löst man ein Salz z. B. schwefelsaures Natrium (Na_2SO_4) in Wasser und verbindet die Lösung mit den Polen einer galvanischen Batterie, so werden die Bestandtheile so getrennt, dass sich als Anion Schwefelsäure, als Kation Natrium als Hydroxyd ausscheidet. Dass dies so geschieht, lässt sich vermittelst eines U-förmig gebogenen Glasrohres nachweisen, in welchem eine Lösung von schwefelsaurem Natrium sich befindet, die durch etwas Veilchensyrup blau gefärbt worden ist. Veilchensyrup hat die Eigenschaft, sich durch eine Säure roth und durch eine Base grün zu färben. Derjenige Schenkel der Röhre, in welchem sich die Säure ausscheidet, wird nun roth, und der andere, welcher die Base enthält, grün gefärbt erscheinen. Weil meistentheils das Wasser das gewöhnliche Auflösungsmittel der Körper ist, so treten häufig seine Bestandtheile bei der Elektrolyse mit ins Spiel und veranlassen secundäre Erscheinungen. Daher tritt bei der elektrolytischen Zersetzung des schwefelsauren Natrium Na_2SO_4 als Anion Schwefelsäure H_2SO_4 und als Kation Natriumhydroxyd (2 NaOH) auf; es findet Zersetzung von 2 Molek. Wasser statt ($2 H_2O = H_2 + (OH)_2$). So giebt ferner Kupfervitriol (schwefelsaures Kupfer), bestehend aus Kupfer, Schwefelsäure und Sauerstoff (CuO, SO_3 oder $CuSO_4$), an der Anode Sauerstoffgas und an der Kathode metallisches Kupfer, das folgendermaassen entstanden ist: Das Wasser wird zersetzt und ebenso auch das schwefelsaure Kupfer. Der Sauerstoff des Wassers wird frei und scheidet sich an der Anode (am + Pole) ab, der Wasserstoff des Wassers aber entzieht dem Kupferoxyd den Sauerstoff und bildet mit demselben Wasser, während das Kupfer metallisch ausgeschieden werden muss. Wenn aus der Kupfervitriolauflösung das Kupfer durch einen nicht zu stark wirkenden Strom ausgeschieden wurde, so lagert es sich an der Kathode (am — Pole) in zusammenhängender Form ab. Nimmt man nun als wirksamen Theil der Kathode eine Münze, eine gravirte Kupferplatte, einen mit Graphit oder Silber leitend gemachten Gypsabguss, so schlägt sich das Kupfer darauf nieder und bildet einen genauen Abdruck des Originals. Der freiwerdende Sauerstoff verbindet sich mit dem an der Anode (dem + Pole) befindlichen Zink, das als Leiter dient, zu Zinkoxyd, das sich mit Schwefelsäure wiederum zu schwefelsaurem Zink verbindet. Auf diesem Vorgange beruht die Galvanoplastik.

Von den Eigenschaften der Körper.

Ueber die Eigenschaften der Körper. Die Körper werden von einander durch ihre Eigenschaften unterschieden, welche entweder physikalisch, chemisch oder geometrisch sein können; zu den wichtigsten der physikalischen Eigenschaften der Körper, die wir an ihnen wahrnehmen, ohne dass ihre Natur eine Veränderung erleidet, gehört das specifische Gewicht, der Aggregatzustand, die Farbe, der Glanz, die Durchsichtigkeit, der Geruch, der Geschmack, die Härte u. s. w. Die chemischen Eigenschaften setzen chemische Reactionen voraus und in deren Folge eine Veränderung des dem Versuch unterworfenen Körpers. So ist z. B. die Flamme des brennenden Schwefels blau und die sich dabei entwickelnden Dämpfe riechen erstickend; obgleich man nun an diesen Eigenschaften den Schwefel erkennen kann, so gehören dieselben doch keineswegs dem Schwefel, sondern Verbindungen desselben an. Die chemischen Eigenschaften eines Körpers können daher erst dann wahrgenommen werden, wenn dieser Körper mit anderen in Berührung kommt. Nicht minder wichtig als die übrigen Eigenschaften sind die geometrischen. Die Krystallform, das zuverlässigste Kriterium eines chemisch selbständigen Körpers, hat nicht blos insofern Werth, als sie zu der Charakteristik eines Körpers überhaupt gehört, sondern einen viel grösseren noch, indem sie, gleich andern Eigenschaften, zu der chemischen Natur der Körper in der innigsten Beziehung steht.

Aggregatzustände. Wie schon oben erwähnt wurde, werden alle Körper durch die Cohäsionskraft zusammengehalten, welche Kraft die Resultirende zwischen Molekularattraction und Molekularrepulsion ist; auf den Verhältnissen, nach welchen beide Kräfte vorhanden sind, beruht die verschiedene Festigkeit der Körper. Sind beide Kräfte im Gleichgewicht, so sind die Körper fest oder starr; nach den verschiedenen Abstufungen dieses Zustandes werden sie hart oder weich genannt. Wird die Repulsion vorherrschend, so erscheinen die Körper tropfbarflüssig, wie das Wasser, und bei noch grösserer Aufhebung der Attraction elastischflüssig oder gasförmig, wie die Luft. Diese drei Zustände der Körper werden die Aggregatzustände oder die Aggregationsformen genannt.

Krystallisirt und amorph. Wenn tropfbarflüssige oder gasförmige Körper in den festen Zustand übergehen, so kann der neugebildete

feste Körper entweder eine ganz regelmässige Form zeigen, welche von ebenen, unter bestimmten Winkeln gegen einander geneigten Flächen begrenzt ist, in welchem Falle der Körper krystallisirt genannt wird, oder er zeigt keine Spur von Krystallisation; in letzterem Falle nennt man ihn amorph oder gestaltlos.

Krystallographie. Unter einem Krystall versteht man in der Chemie ebenso wie in der Mineralogie einen Körper, der regelmässige Begrenzung durch ebene Flächen besitzt und durch eine der Materie inwohnende Kraft erzeugt worden ist. Diese Kraft heisst die Krystallisationskraft. Man betrachtet die Krystalle als Individuen der anorganischen Natur, in ähnlicher Weise, wie es mit den Gestalten der Pflanzen und Thiere in der organischen Welt der Fall ist.

Diejenige Lehre, die sich mit den räumlichen Verhältnissen der einzelnen Individuen befasst, wird Krystallographie genannt.

Die Krystalle werden begrenzt von Ebenen oder Flächen, die drei-, vier-, fünf-, sechs- oder mehrseitig sein können. Durch die Vereinigung zweier Ebenen entsteht eine Kante, welche also die Grenzen der Fläche bildet. Durch Zusammentreten von drei oder mehr Flächen in einem Punkte entsteht eine Ecke, sie ist demnach als Grenze der Kanten zu betrachten.

Unter Axen versteht man bei einem Krystall die geraden Linien, welche man sich von einer Ecke oder von der Mitte einer Fläche oder Kante durch den Krystall nach den gegenüberstehenden gleichnamigen Theilen gezogen denkt. In dem Mittelpunkte des Krystalles schneiden sich sämmtliche Axen unter rechten oder schiefen Winkeln; darauf, sowie auf der verschiedenen Länge der Axen, beruht die Aufstellung der verschiedenen Krystallsysteme. Die eine Axe des Krystalles, gewöhnlich die längste, heisst die Hauptaxe, die andern Axen werden Nebenaxen genannt.

Krystallsysteme. Alle Krystallformen lassen sich auf sechs Haupt- oder Grundgestalten zurückführen; sämmtliche aus einer Grundgestalt ableitbaren Gestalten bilden ein Krystallsystem.

Die sechs Krystallsysteme sind folgende:

I. Das reguläre (tesserale, tessulare) System.

II. Das quadratische (tetragonale, pyramidale, 2- und 1axige) System.

III. Das hexagonale (rhomboëdrische, 3- und 1axige) System.

IV. Das rhombische (orthotype, 1- und 2axige) System.

V. Das monoklinoëdrische (hemiorthotype, 2- und 1gliedrige) System.

VI. Das triklinoëdrische (anorthotype, 1- und 2gliedrige) System.

Das reguläre System zeichnet sich durch drei unter einander rechtwinklige, gleiche Axen aus. Als Grundgestalt dieses Systemes betrachtet man das Oktaëder (Fig. 1), eine von acht gleichseitigen Dreiecken begrenzte Form. In Fig. 2 sind die Axen ausgezogen. Der Würfel (Hexaëder, Fig. 3) wird durch sechs quadratische Flächen umschlossen.

Fig. 1.

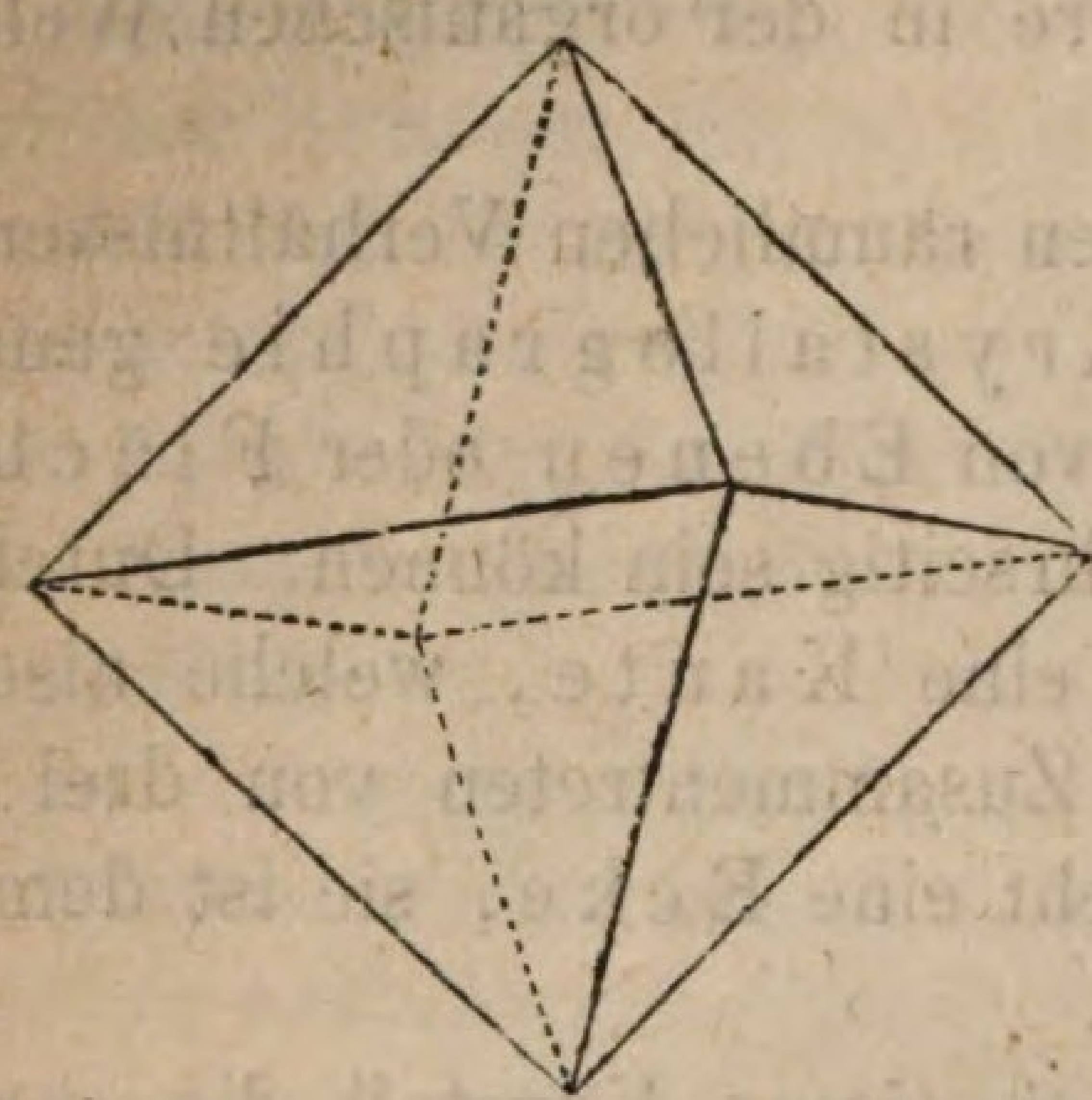
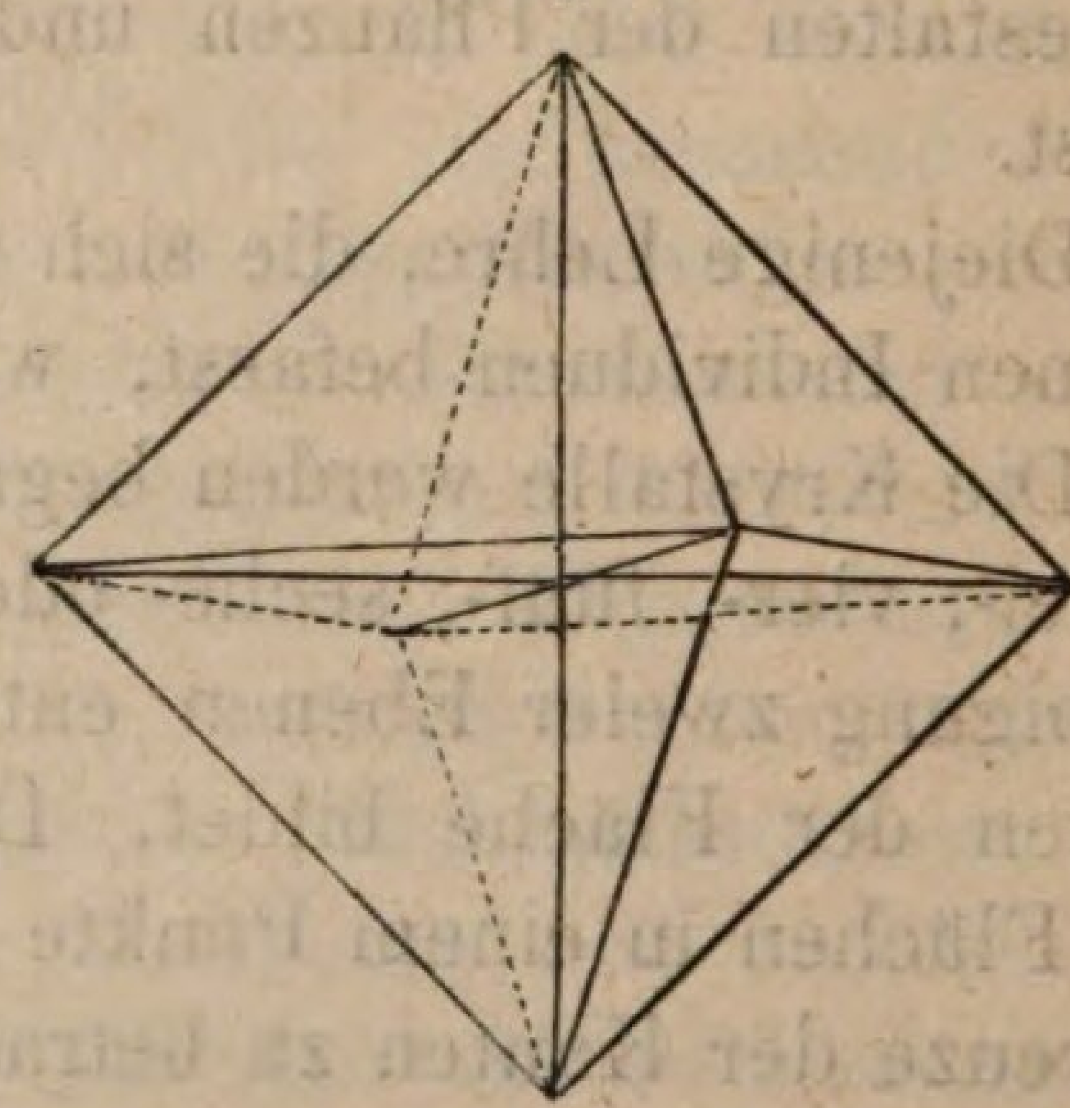


Fig. 2.



Das Rhombendodekaëder (Granatoëder Fig. 4) ist von zwölf rhombischen Flächen begrenzt. Das Tetraëder (Fig. 5) wird durch vier gleichseitige Dreiecke umschlossen.

In Oktaëdern krystallisiren Diamant, Gold, Magneteisen, Spinell, Alaun, Kalium- und Ammoniumplatinchlorid; in Würfeln Gold, Silber, Kupfer, Blei, Flussspath, Bleiglanz, Kochsalz, Jodkalium; in Rhombendodekaëdern Phosphor, Granat, Zinkblende; in Tetraëdern Kupferchlorür, Fahlerz.

Fig. 3.

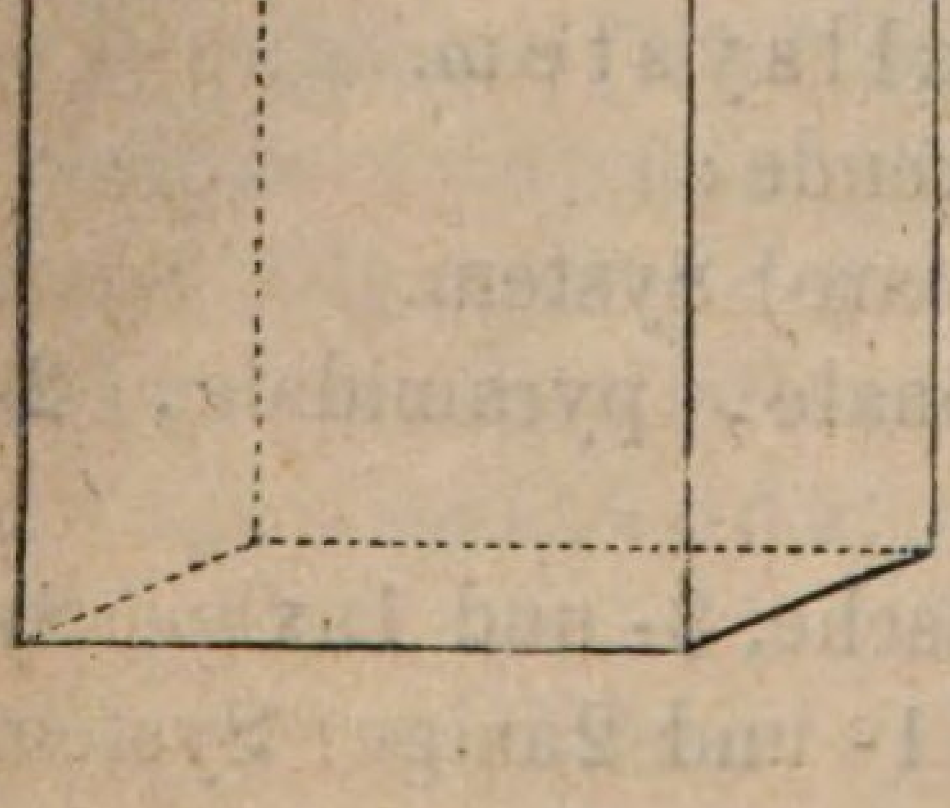
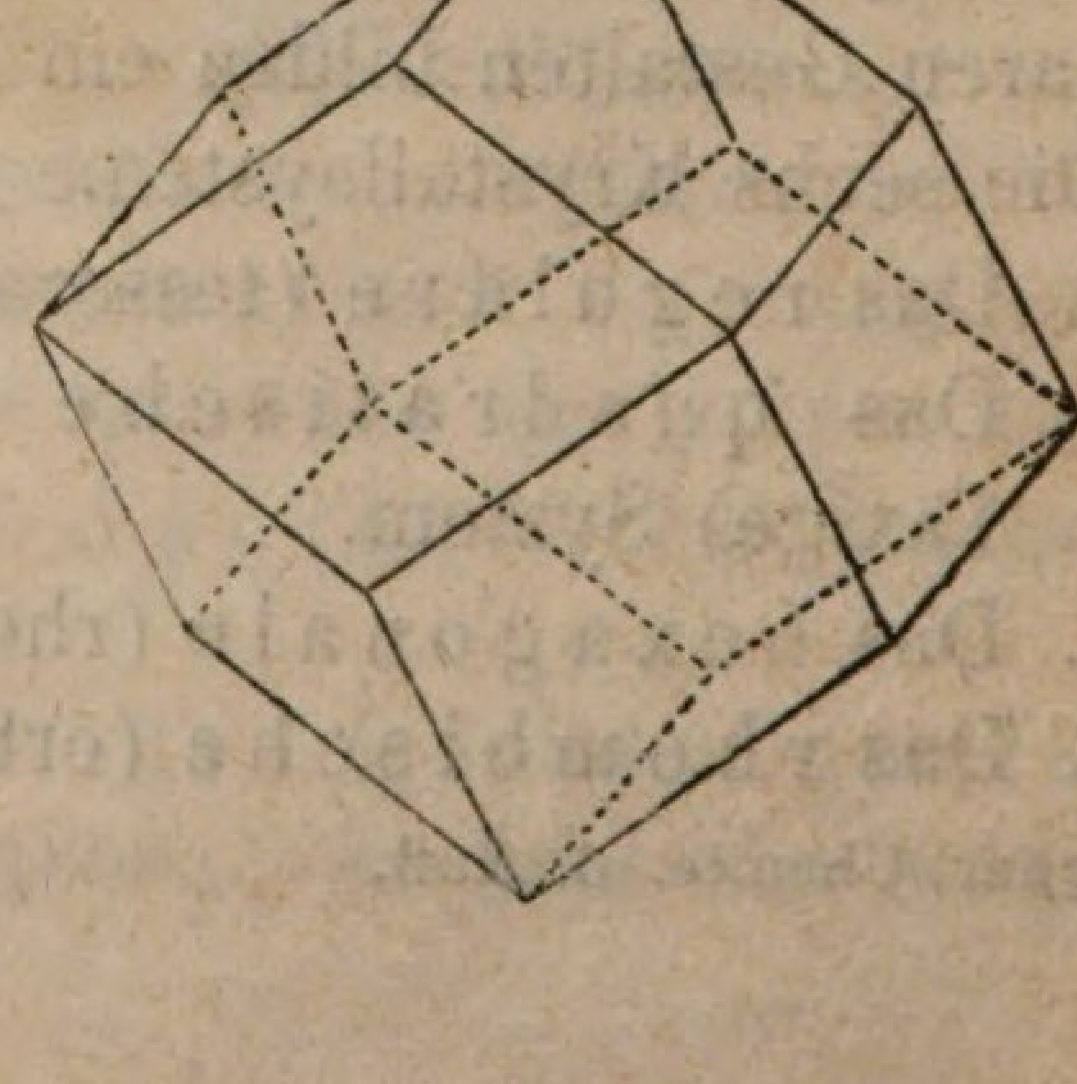


Fig. 4.



Das quadratische oder tetragonale System zeichnet sich dadurch aus, dass alle zu diesem System gehörige Formen zu einander rechtwinklige Axen haben, von denen zwei gleichartig sind (die Nebenaxen) und die dritte (die Hauptaxe) ungleichartig ist. Die quadratische Pyramide (tetragonale Pyramide, Fig. 6) ist durch acht gleichschenklige Dreiecke begrenzt. Stellt man sich die Hauptaxe der Pyramide unendlich verlängert vor, so dass die Flächen

Fig. 5.

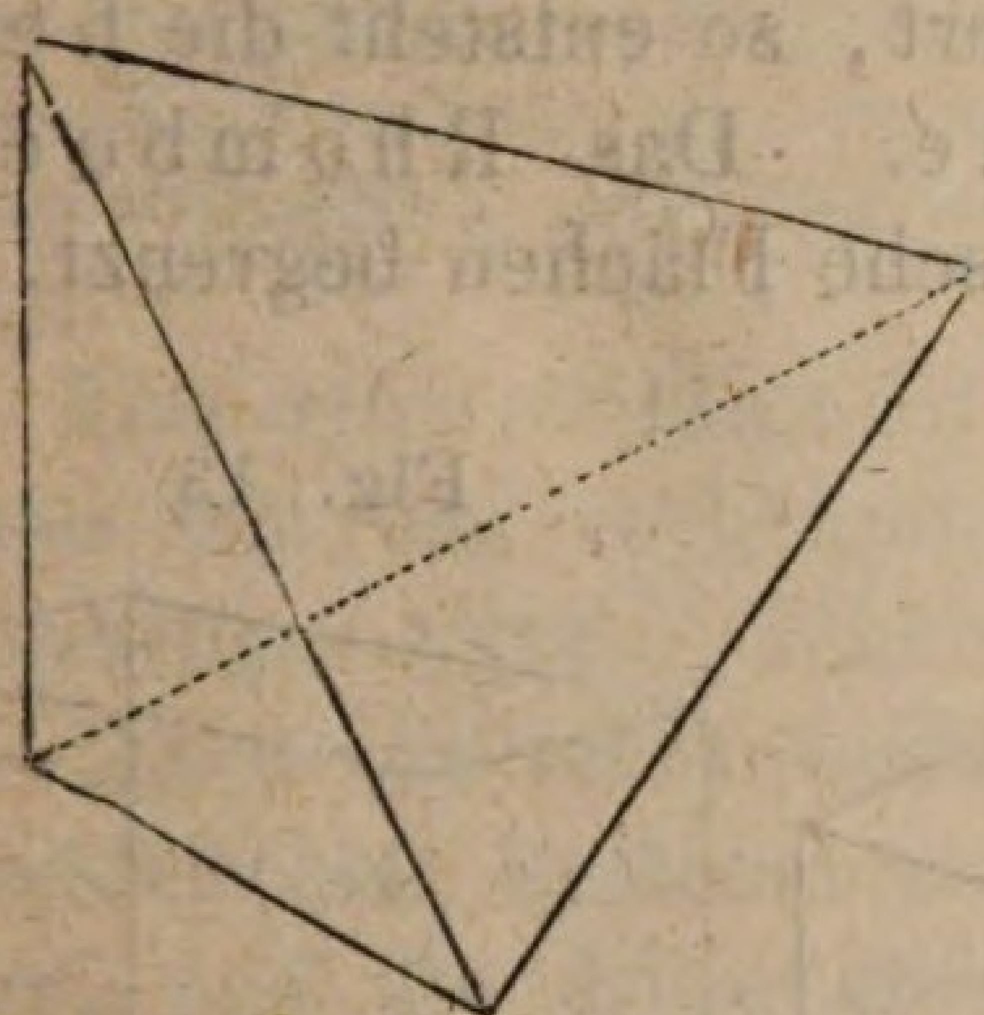
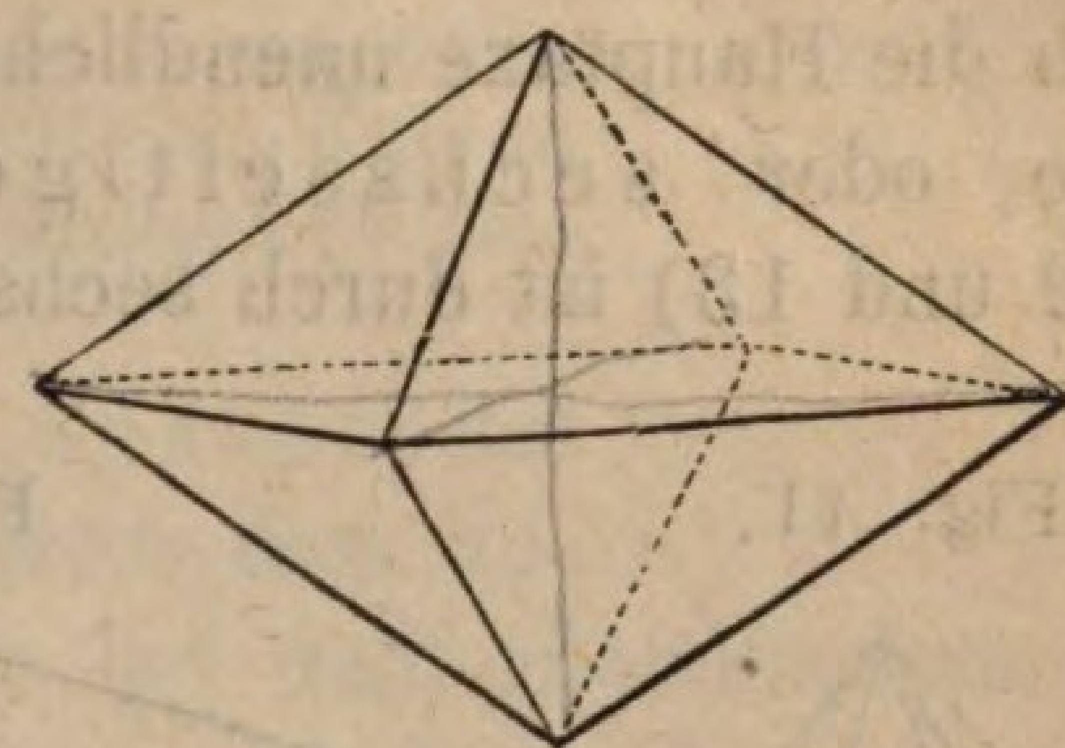
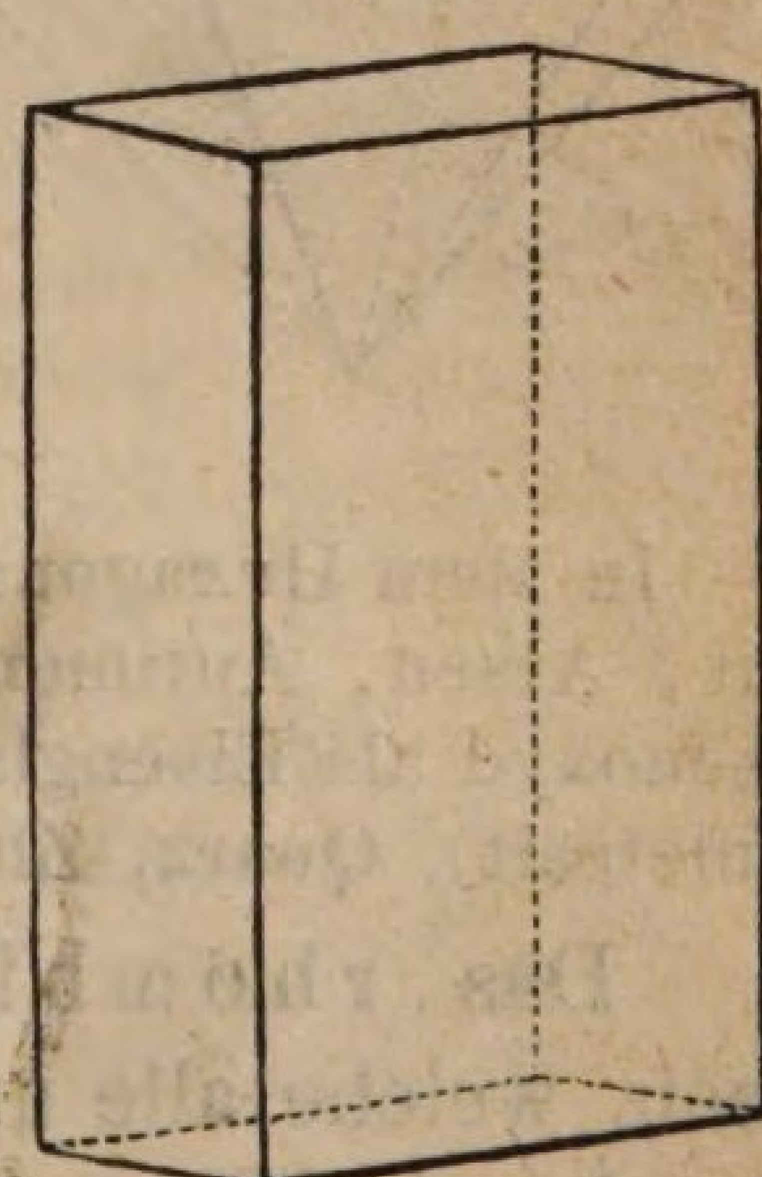


Fig. 6.



der Pyramide der Hauptaxe parallel werden, so entsteht die quadratische Säule (Fig. 7). Die tafelförmigen Krystalle des quadratischen Systemes werden durch das basische Pinakoïd (Fig. 8) repräsentirt. Das quadratische Sphenoïd (Fig. 9) ist eine von vier gleichschenkligen Dreiecken umschlossene Form.

Fig. 7.



In dem quadratischen Systeme krystallisiren Quecksilberchlorür, rothes Quecksilberjodid, Ferrocyankalium, Honigstein, schwefelsaures Nickel, Zinnoxyd (Zinnstein), Titansäure (Rutil), Kupferkies, Braunit, Hausmannit.

Das Hexagonalsystem. Alle Krystalle dieses Systemes haben drei gleichartige Axen (Nebenaxen), die in einer Ebene liegen und unter Winkeln von 60⁰ zu einander geneigt sind und eine ungleichartige Axe (die Hauptaxe), welche auf den Nebenaxen senkrecht steht. Figur 10 zeigt die Nebenaxen im Grundriss. Die hexagonale oder sechsseitige Pyramide (Fig. 11) ist durch zwölf gleichschenklige Dreiecke begrenzt. Denkt

Fig. 8.

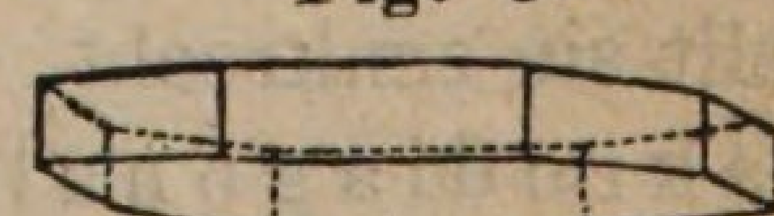


Fig. 9.

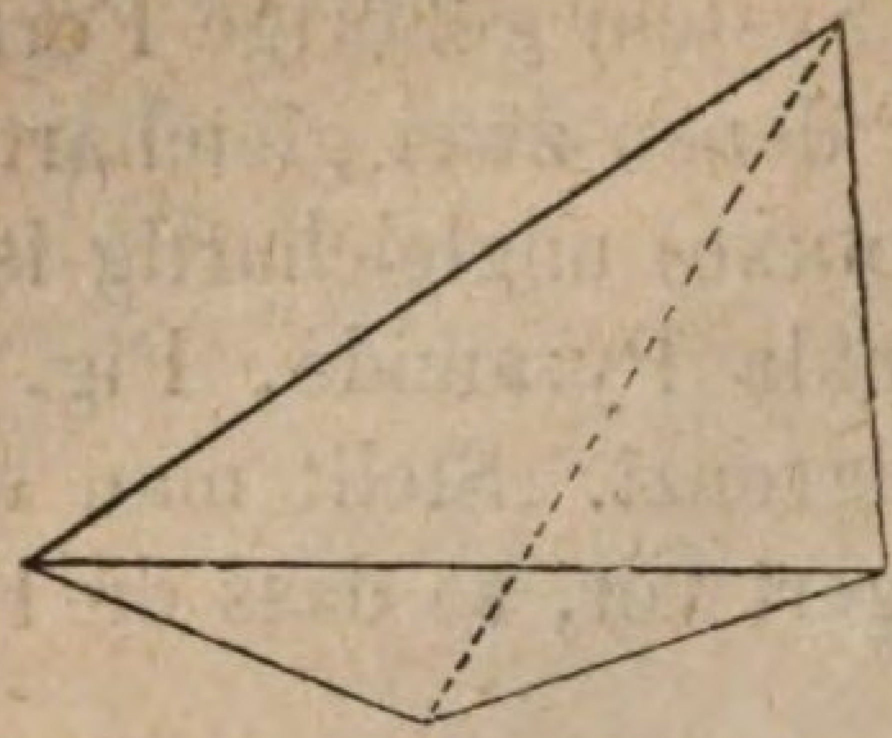
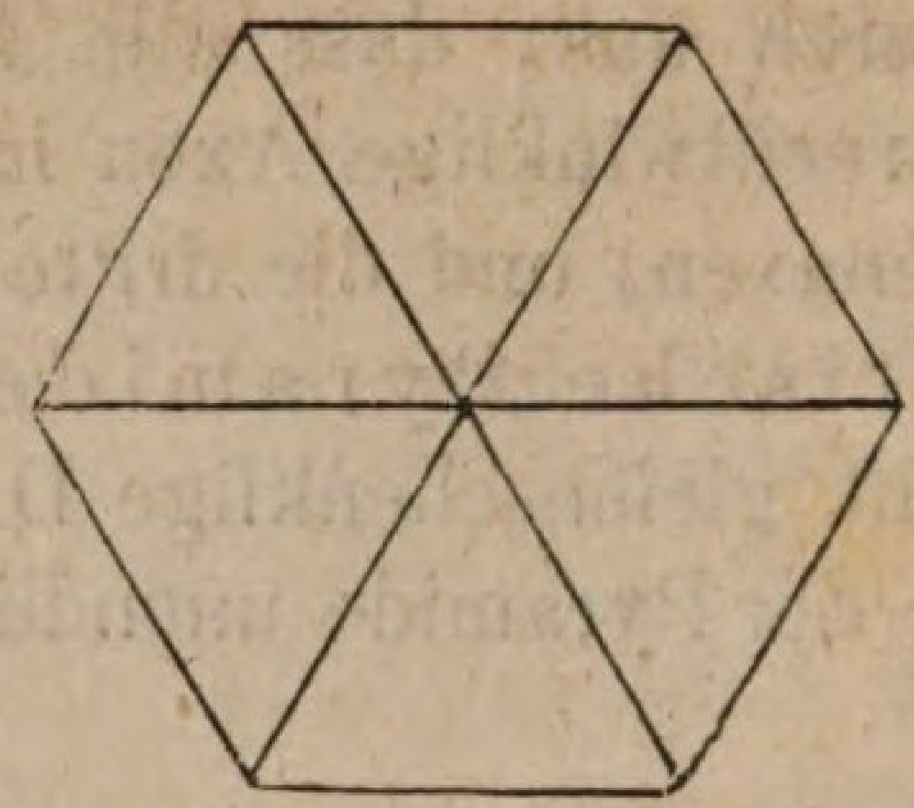


Fig. 10.



man sich die Hauptaxe unendlich verlängert, so entsteht die **hexagonale** oder **sechsseitige Säule**. Das **Rhomboëder** (Fig. 12 und 13) ist durch sechs rhombische Flächen begrenzt.

Fig. 11.

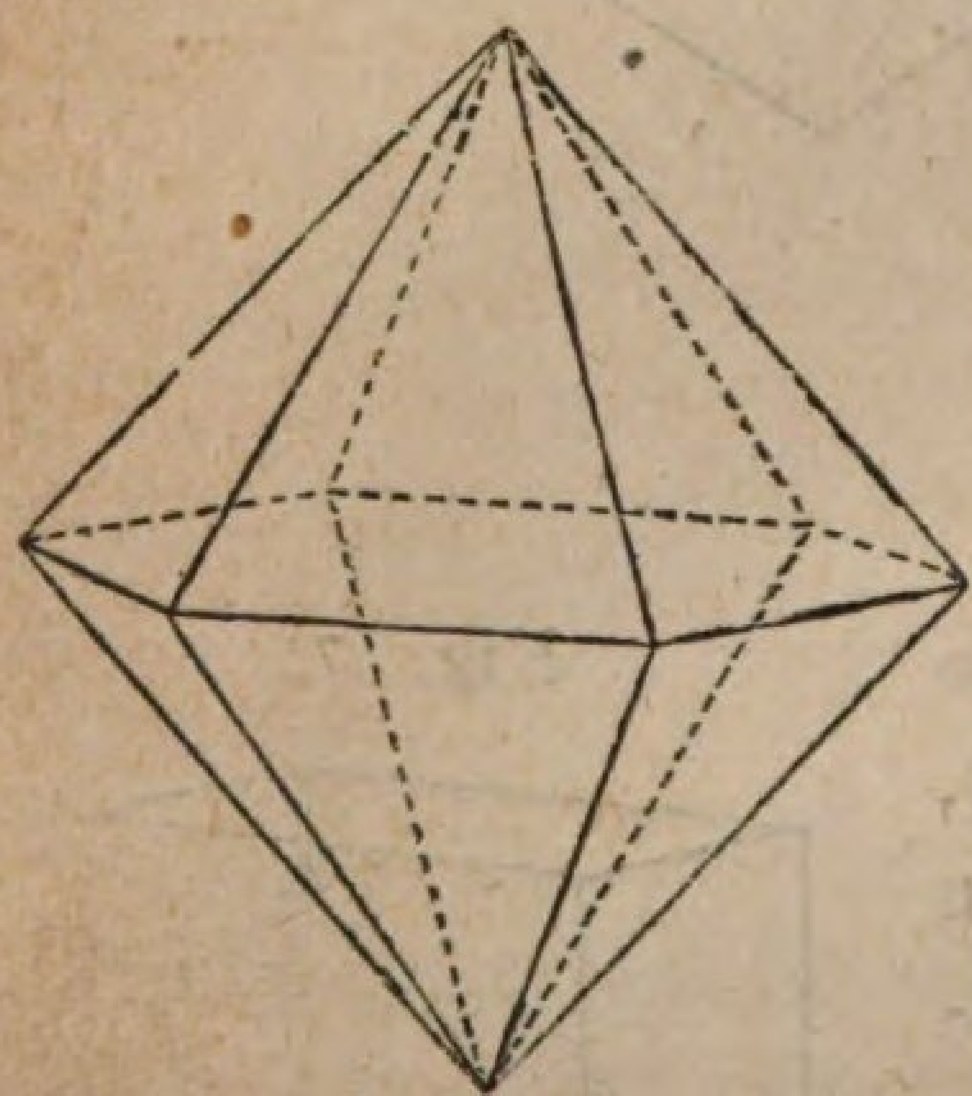


Fig. 12.

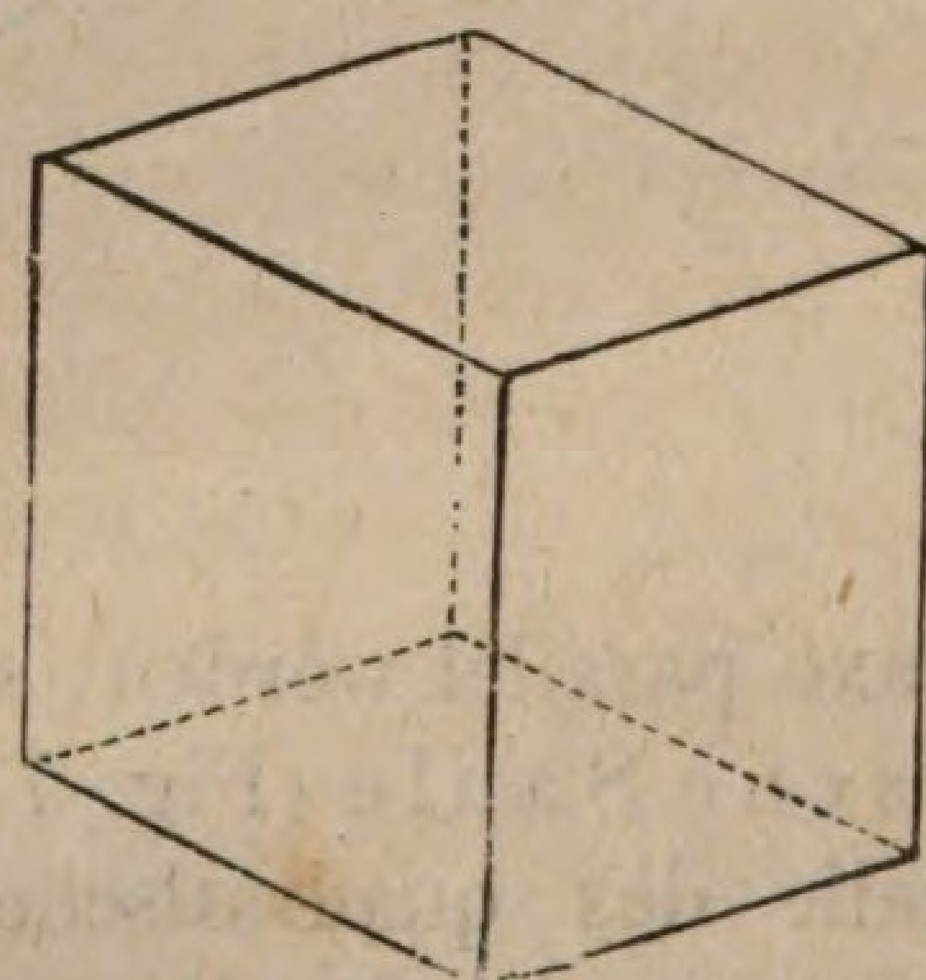
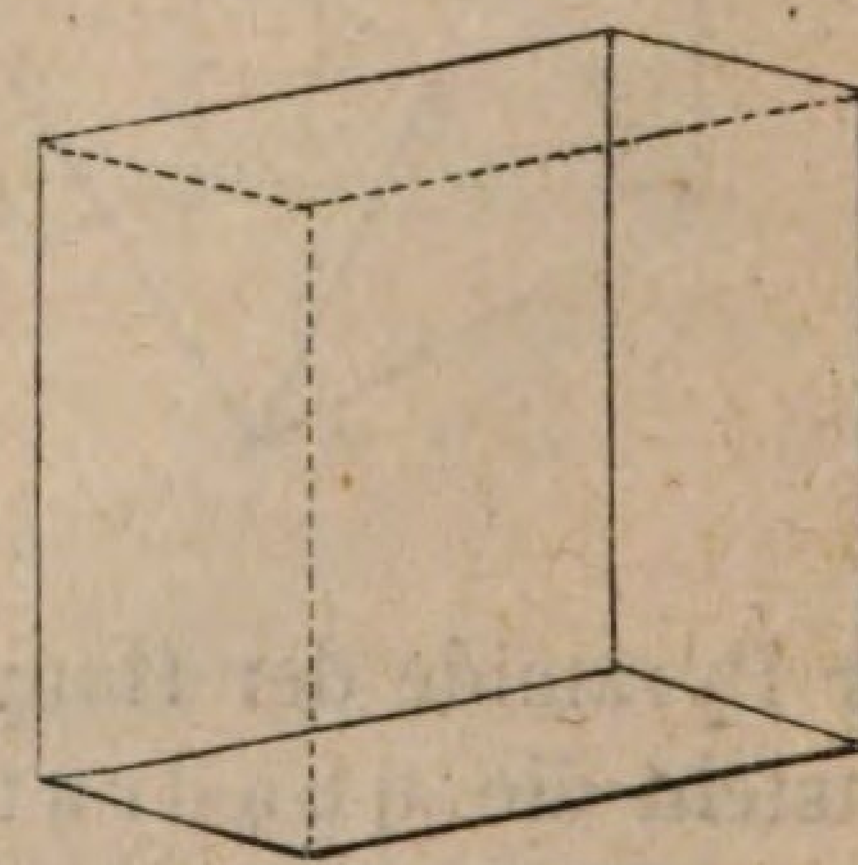


Fig. 13.

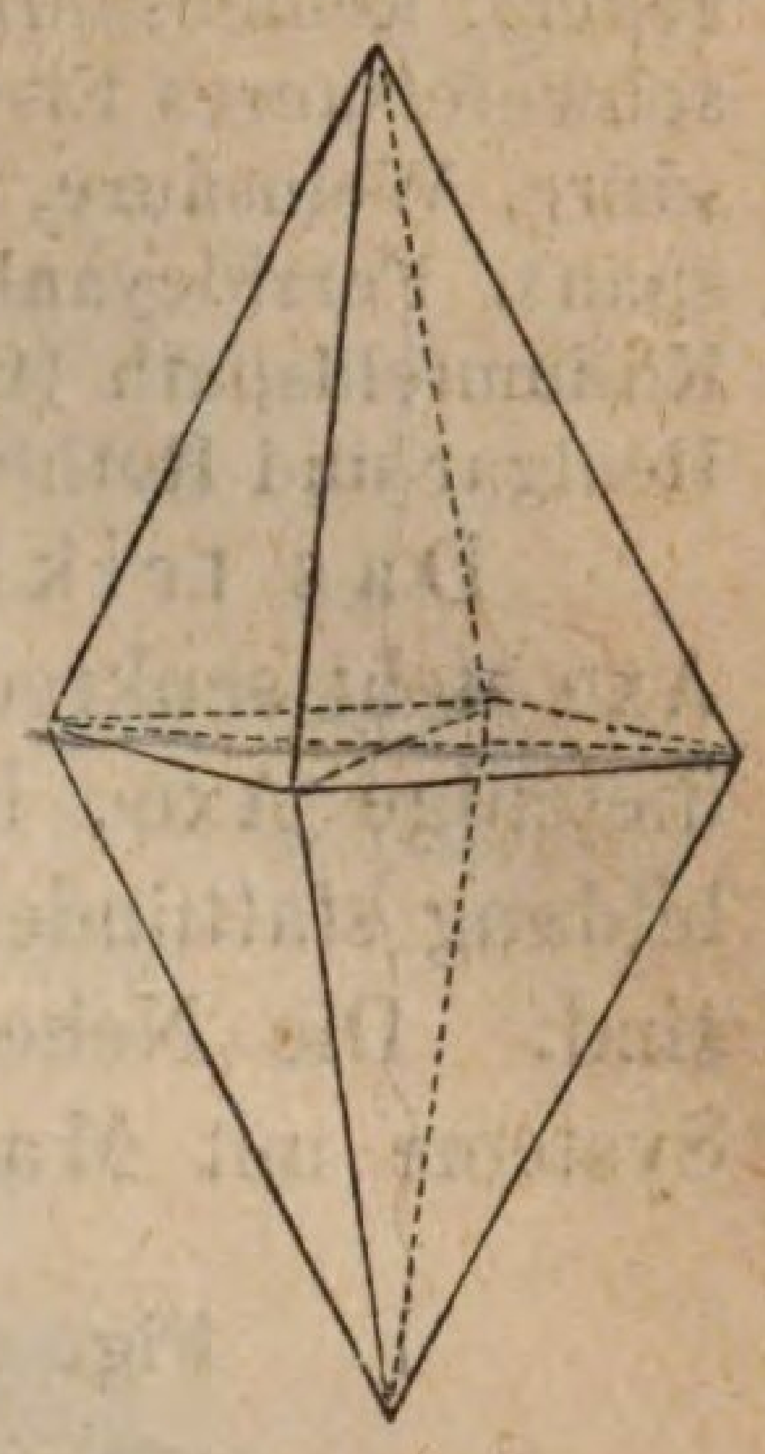


In dem Hexagonalsystem krystallisiren: Wasser, Kohlenstoff als Graphit, Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Thonerde als Korund und Saphir, Eisenoxyd als Eisenglanz, salpetersaures Natrium, Apatit (Pyromorphit und Mimetesit), Quarz, Zinnober, Turmalin, Beryll, Kalkspath.

Das **rhombische System** ist ausgezeichnet durch drei Axen, welche alle ungleich sind und rechtwinklig auf einander stehen. Von den drei Axen betrachtet man diejenige, in deren Richtung sich die Krystalle hauptsächlich ausgebildet finden, als **Hauptaxe** und stellt sie senkrecht, von den beiden Nebenaxen wird die längere die **Makrodiagonale**, die kürzere die **Brachydiagonale** genannt. Als Grundform wird die **rhombische Pyramide** (das Orthotyp, Fig. 14) angenommen, eine von acht ungleichseitigen Dreiecken begrenzte Form. Denkt man sich die Hauptaxe der Grundform unendlich verlängert, so entsteht eine **rhombische Säule**. Wird die Hauptaxe unendlich verkürzt, die Nebenaxen aber

unendlich lang, so entsteht ein horizontales Prisma. Da man aber mit dem Namen Prisma nur ein vertikales Prisma bezeichnet, so nennt man das horizontale Prisma D o m a.

Fig. 14.



In dem rhombischen Systeme krystallisiren: Schwefel (aus Lösungen krystallisirt), Jod, Quecksilberchlorid, gelbes Quecksilberjodid, Chlorbarium, schwefelsaures Kalium, salpetersaures Kalium, wasserfreies schwefelsaures Natrium, überchlorsaures und übermangansaures Kalium, schwefelsaures Barium, kohlensaures Calcium als Arragonit, schwefelsaures Zink, schwefelsaures Magnesium, Citronensäure, weinsaures Kalium-Natrium, weinsaures Antimon-Kalium (Brechweinstein), zweifach weinsaures Kalium (Weinstein).

Das m o n o k l i n o ë d r i s c h e S y s t e m hat ebenso wie das vorhergehende System drei ungleichartige Axen. Während aber bei dem rhombischen Systeme diese Axen alle rechtwinklig zu einander sind, bilden in dem monoklinoëdrischen Systeme zwei Axen einen schiefen Winkel mit einander, und die dritte steht rechtwinklig auf diesen beiden. Als H a u p t a x e nimmt man diejenige der beiden schiefwinklig zu einander stehenden Axen an, in deren Richtung hauptsächlich die Kry-

Fig. 15.

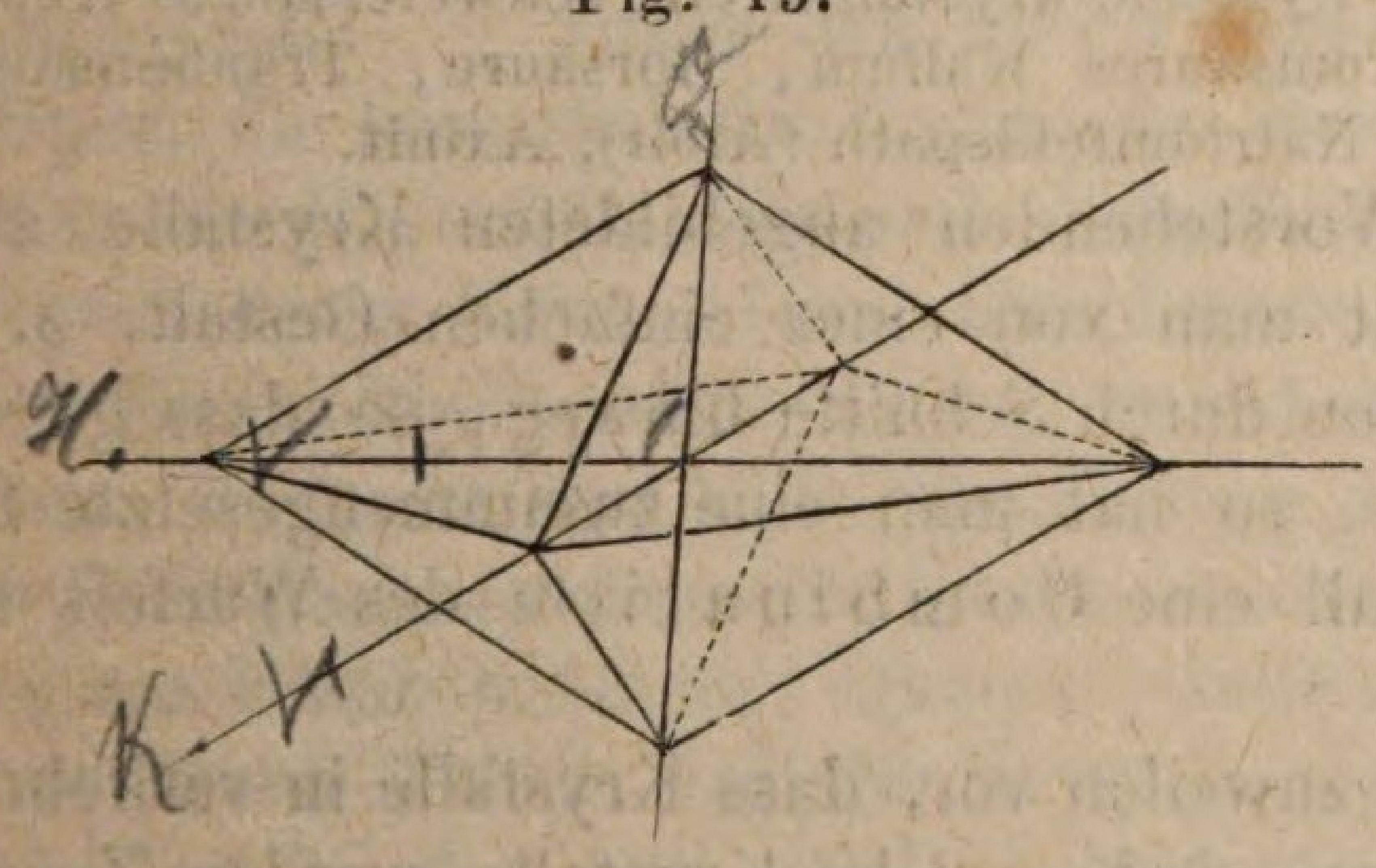
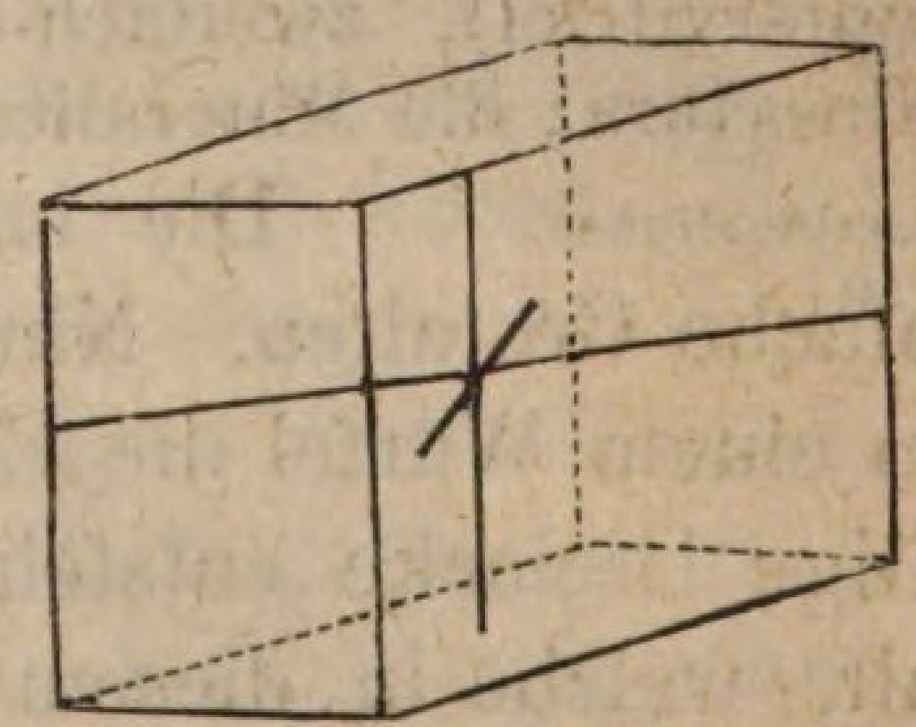


Fig. 16.

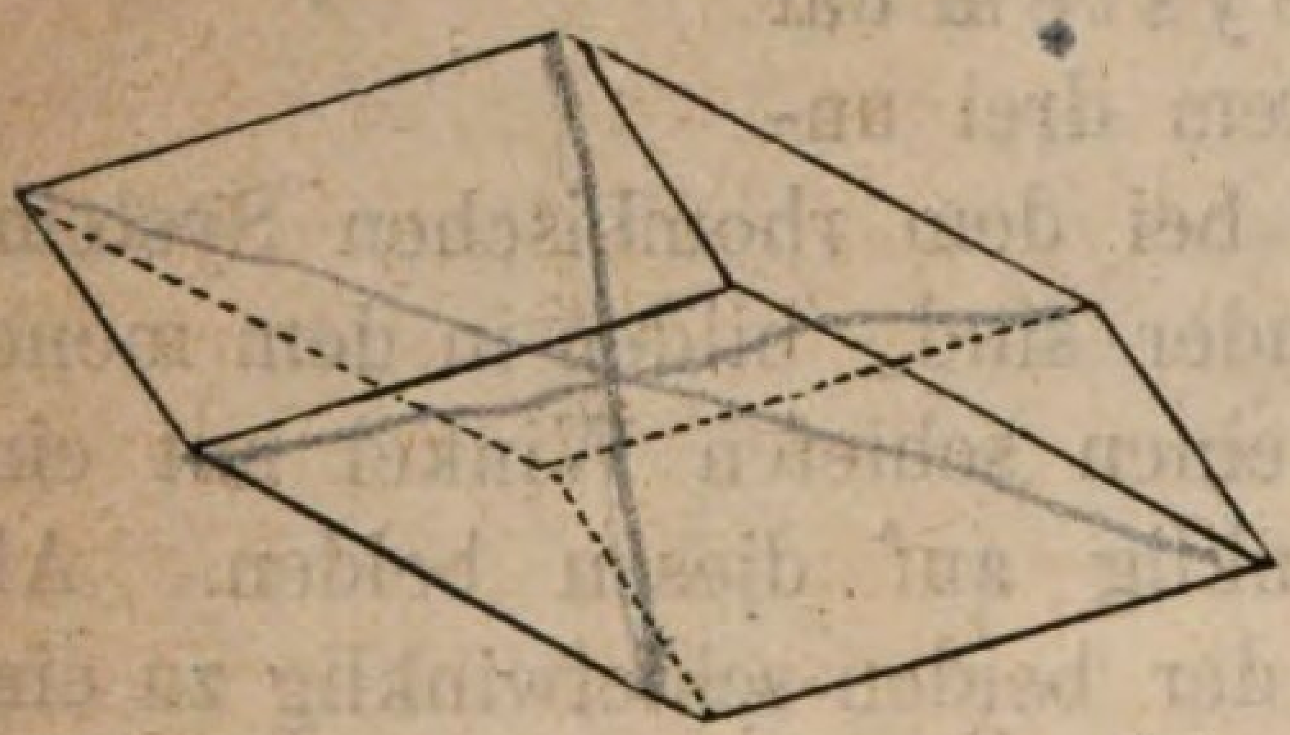


stalle ausgebildet sind, die andere Axe heisst die K l i n o d i a g o n a l e (Schiefstehende). Die dritte Axe, welche sowohl zur Hauptaxe als auch zur Klinodiagonale rechtwinklig steht, wird O r t h o d i a g o n a l e (Rechtwinkligstehende) genannt. Als Grundform wird die m o n o k l i n o ë d r i s c h e P y r a m i d e (Hemiorthotyp, Fig. 15) angenommen, die sich von den Oktaëdern der vorhergehenden Systeme dadurch unterscheidet, dass sie nicht durch acht gleichartige Flächen begrenzt ist. Fig. 16 zeigt uns das s c h i e f e r h o m b i s c h e P r i s m a.

In dem monoklinoëdrischen Systeme krystallisiren: Schwefel (geschmolzener), kohlensaures Natrium, Borax, schwefelsaures Natrium (Glaubersalz), schwefelsaures Eisen (Eisenvitriol), schwefelsaures Calcium (Gyps), Oxalsäure, Weinsäure, essigsaures Blei (Bleizucker), essigsaures Kupfer (Grünspan), Ferridcyankalium, Zucker, Asparagin, Piperin; die Mineralien: Kaliumfeldspath (Orthoklas), Kupferlasur, Malachit, Hornblende, Augit, Realgar und Rothbleierz.

Das triklinoëdrische System hat drei Axen. Keine Axe steht senkrecht auf der anderen. Als Hauptaxe nimmt man diejenige Axe, in deren Richtung hauptsächlich prismatische Ausbildung stattfindet, oder der die meisten Flächen und Kanten parallel sind. Die Nebenaxen werden ebenso wie bei dem rhombischen Systeme mit Makrodiagonale und Brachydiagonale bezeichnet. Das triklinoëdrische System bildet durch gänzlichen Mangel an Symmetrie den vollständigsten Gegensatz zum regulären Systeme. Die schiefe rhomboïdische Säule (Fig. 17), der schiefen rhombischen Säule des monoklinoëdrischen Systemes entsprechend, sei als Beispiel einer dem triklinoëdrischen Systeme angehörenden Form angeführt.

Fig. 17.



In dem triklinoëdrischen Systeme krystallisiren: schwefelsaures Kupfer (Kupfervitriol), zweifach-chromsaures Kalium, Borsäure, Traubensäure, Gallussäure; die Mineralien: Natriumfeldspath (Albit), Axinit.

Combinationen. Die im Vorstehenden abgebildeten Krystalle sind einfache Gestalten. Nimmt man von einer einfachen Gestalt, z. B. von einem Würfel die Ecken durch Schnitte hinweg, so dass gleichseitige Dreiecke entstehen, so hat man eine zusammengesetzte Gestalt, welche in diesem Fall eine Combination des Würfels mit dem Oktaëder sein würde.

Zwillinge. Es kommt zuweilen vor, dass Krystalle in verkehrter Stellung zusammengewachsen sind; solche Krystalle werden Zwillinge genannt. Kommt dazu noch ein dritter Krystall, der mit jenen beiden abermals Zwillinge bildet, so entsteht ein Drilling. Als Beispiel von Zwillingen seien angeführt ein häufig am Flussspath vorkommender Durchkreuzungszwilling (Fig. 18) zweier Würfel, bei welchem aus den Flächen des einen Würfels die Ecken des andern hervorragen; die beim Eis vorkommenden hexagonalen Durchkreuzungsdrillinge (Fig. 19), wobei sich die einzelnen Krystalle unter Winkeln von 60° wie die drei Nebenaxen aller hexagonalen

Fig. 18.

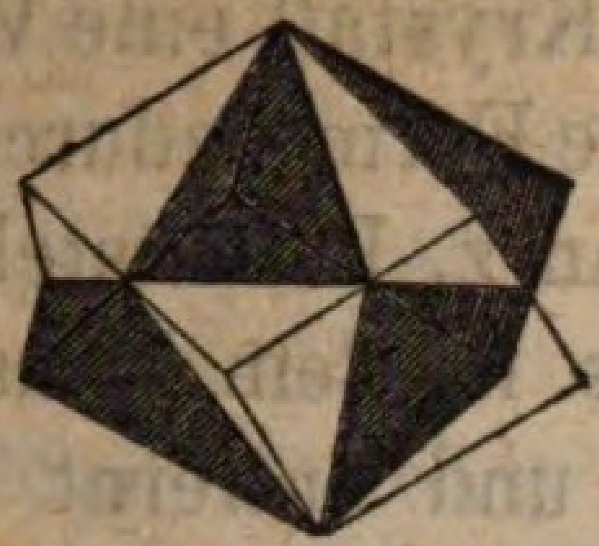
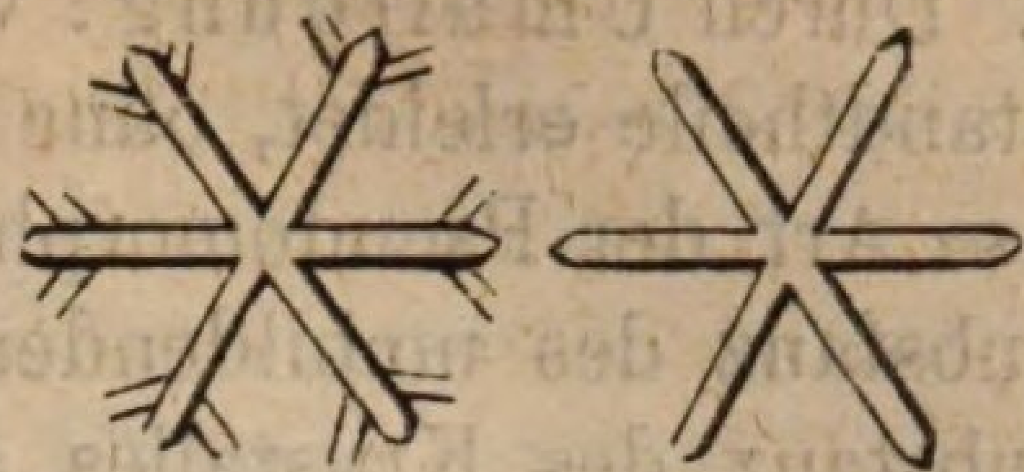


Fig. 19.

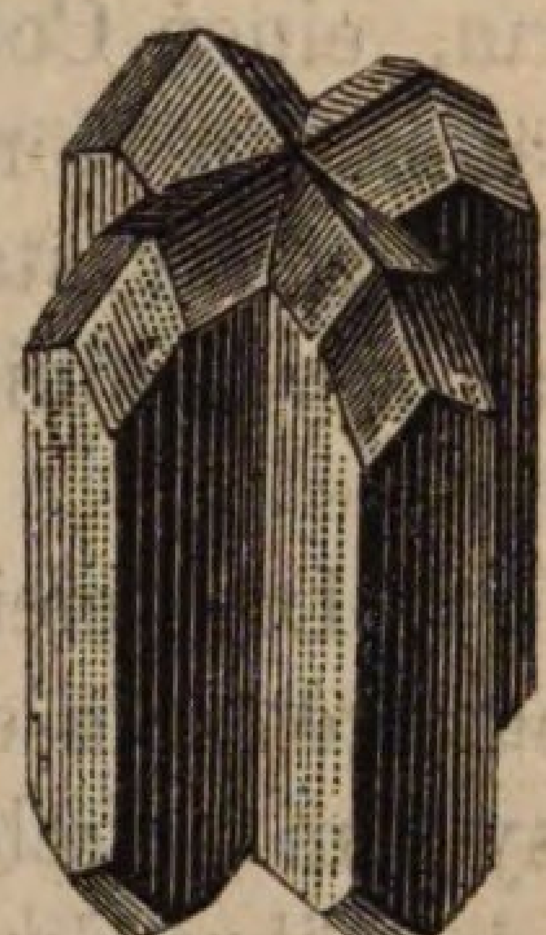


Gestalten durchschneiden, endlich die Krystalle des Harmotoms (Kreuzstein) (Fig. 20) und die des Stauroliths (Fig. 21), bei welchen zwei rhombische Säulen rechtwinklig durchwachsen sind.

Fig. 20.



Fig. 21.



Pseudomorphosen. Unter den Pseudomorphosen versteht man Körper, die äusserlich die Gestalt der Krystalle besitzen, aber nicht durch die Krystallisationskraft diese Form erlangt haben. Es sind Körper, deren Form einer chemischen Verbindung, deren Masse oder Bestandtheile einer anderen chemischen Verbindung angehören. So findet man z. B. Rhomboëder des Kalkspaths, aber nicht aus Kalkspath, sondern aus Quarz bestehend, Würfel von Schwefelkies aus Brauneisenstein, Quarzkrystalle aus Speckstein u. s. w. In allen diesen Fällen sind die Krystalle der ursprünglichen Substanz verändert worden und mit Beibehaltung der Form in einen anderen Körper übergegangen. Die Pseudomorphosen (Afterkrystalle) können auf folgende Weise entstehen: durch Umhüllung: ein Krystall wird von einer anderen Substanz umhüllt, so dass letztere eine Kruste über den Krystall bildet und ihn umschliesst, wie eine Schale den Kern. Sehr häufig ist der Krystall durch einen späteren Auflösungsprocess ganz oder zum Theil zerstört und die Kruste zeigt die Gestalt des aufgelösten Krystalles. Durch Ausfüllung: ein Krystall, der sich in einem anderen Gesteine eingesprengt befindet, wird auf-

gelöst und der entstandene Krystallraum durch eine fremde Substanz ausgefüllt. Durch *Umbildung*: wobei ein Krystall eine Veränderung seiner Bestandtheile erleidet, ohne dass seine Form dadurch verändert wird: diese Art der Pseudomorphosen kann z. B. entstehen, indem sich die Substanz des umbildenden Körpers in dem Maasse absetzt, als die Substanz des Krystalles aufgelöst und entfernt wird. Die Pseudomorphosen unterscheiden sich von den Krystallen dadurch, dass die Flächen der ersteren meist matt und rauh, die Ecken und Kanten oft nicht mehr scharf sind. Der Zusammenhang der Masse ist minder gross; der Bruch ist erdig; die Spaltbarkeit fehlt.

Paramorphosen. Eine besondere Art der Pseudomorphosen sind die *Paramorphosen*, wo die Scheinhülle eines Krystalles von bestimmter Form, einen Complex von Krystallindividuen einer anderen Form des nämlichen Körpers einschliesst. Beispiele sind monoklinoëdrische Schwefelkrystalle, die sehr bald undurchsichtig werden und sich in ein krystallinisches Aggregat von rhombischem Schwefel umwandeln.

Heteromorphie. Die meisten *zusammengesetzten* krystallinischen Körper treten in einer Krystallform auf, die *einem* bestimmten Krystallsystem angehört. Einige zeigen aber die merkwürdige Eigenschaft, dass ihre Krystalle in verschiedenen Formen vorkommen, die sich nicht von einander ableiten lassen und meist *verschiedenen Krystallsystemen* angehören. Solche Körper nennt man *heteromorphe*. Je nachdem nun Körper in *zwei* oder *drei* Formen krystallisiren können, spricht man von *dimorphen* und *trimorphen* Körpern, die man häufig auch allgemein *polymorphe* nennt.

Beispiele heteromorpher Körper sind:

das kohlensaure Calcium { hexagonal (in Rhomboëdern) als Kalkspath; rhombisch (in rhombischen Säulen) als Arragonit;

das Quecksilberjodid { monoklinoëdrisch in gelben Krystallen; tetragonal in rothen Krystallen;

das schwefelsaure Nickel { tetragonal, monoklinoëdrisch;

Titansäure { rhombisch als Brookit, tetragonal als Rutil und Anatas.

Allotropie. Die Polymorphie der Elemente nennt *Berzelius* die *Allotropie*. Dieses Wort drückt aus, dass Elemente in verschiedenen Zuständen so abweichende Eigenschaften besitzen können, dass sie für heterogene Substanzen gehalten werden würden, wenn die Identität ihrer chemischen Natur nicht anderweitig festgestell

wäre. Man spricht demgemäss von **allotropischen Zuständen** oder **Modificationen** und bezeichnet dieselben mit α, β, γ u. s. w. So erscheint der Kohlenstoff als α Kohlenstoff (Diamant) regulär, als β Kohlenstoff (Graphit) hexagonal und als γ Kohlenstoff amorph; auch das Bor und das Silicium kommen in analogen allotropischen Modificationen vor, der Phosphor kommt vor krystallisirt (tesseral) und amorph. Solche Körper sind ferner der Schwefel, der monoklinoëdrisch und rhombisch krystallisirt, der Sauerstoff, welcher passiv und in zwei thätigen Modificationen, Ozon und Antozon genannt, auftreten kann. Der allotropische Zustand bezieht sich indess nicht nur auf verschiedene Form eines und desselben Körpers, sondern auch auf verschiedene Beschaffenheit, und ist im Grunde für Elemente das, was die Isomerie für zusammengesetzte Körper ist.

Amorphie. Diejenigen Körper, die man **amorphe** (gestaltlose) nennt, unterscheiden sich von den krystallisirten dadurch, dass an ihnen weder eine Krystallform, noch Spaltbarkeit zu bemerken ist; der Bruch amorpher Körper ist muschlig, sie brechen das Licht nicht doppelt und gleichen überhaupt flüssigen Körpern, die fest geworden sind, ohne dass ihre Theilchen eine geordnete Lage angenommen haben. Den amorphen Zustand nehmen die meisten Körper an, die vor dem Erstarren zähe werden, wie arabisches Gummi, viele Harze, Glas u. s. w. Viele Körper können, wie schon in dem Vorhergehenden angeführt worden ist, amorph und krystallisirt vorkommen, so die Grundstoffe: Schwefel, Kohlenstoff und Phosphor, die arsenige Säure, verschiedene Schwefelmetalle wie das Schwefelantimon, das krystallinisch als Grauspiessglanzerz und amorph als Kermes vorkommt. Viele Oxyde werden aus ihren Lösungen amorph gefällt, so die Thonerde und das Chromoxyd.

Krystalloïde und Colloïde. A. **Graham** theilt alle festen Körper ein in zwei Klassen. Die erste, die der **Krystalloïde**, enthält Körper, welche geneigt sind, allein oder in Verbindung mit Wasser zu krystallisiren. Die zweite Klasse, die der **Colloïde**, umfasst die amorphen Körper und findet ihr Urbild im Leim; zu ihr gehören ferner Kieselsäurehydrat, viele Metallhydroxyde, wie z. B. Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd etc., Stärke, Gummi, Dextrin, Caramel, Gerbsäure, Eiweiss, die Extractivstoffe u. s. w. Das Molekulargewicht derselben ist meist sehr hoch.

Dialyse. Bringt man in ein Gefäss (**Dialysator**), dessen Boden aus Thierblase oder Pergamentpapier besteht, eine Lösung von Colloïden und Krystalloïden, und hängt man das Gefäss in ein

anderes mit Wasser, so gehen die Krystalloïde durch die Zwischenwand und die Colloïde bleiben zurück. Den durch eine solche Zwischenwand bewirkten Vorgang der Trennung nennt man Dialyse.

Die Dialyse ist nicht allein anwendbar zur Reindarstellung von Colloïden und Krystalloïden, sondern sie bietet auch das Mittel zu analytischen Scheidungen, z. B. zur Abscheidung der arsenigen Säure und anderer Metallgifte aus organische Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten. Für den gerichtlichen Chemiker von grosser Wichtigkeit ist der Umstand, dass alle löslichen Gifte, welches auch ihr Ursprung sei, Krystalloïde sind und demgemäss durch eine aus Colloïdsubstanz bestehende Scheidewand gehen, man folglich mit Hülfe der Dialyse mit Leichtigkeit eine Flüssigkeit erhält, welche mittelst chemischer Reagentien auf ein anorganisches oder organisches Gift zu prüfen ist. Viele chemische Präparate, so z. B. das in Wasser lösliche Aluminiumhydroxyd, ferner das lösliche Eisenhydroxyd, sind nur mit Hülfe der Dialyse darzustellen.

Isomorphie. Es giebt Körper von verschiedener chemischer Beschaffenheit, aber analoger Zusammensetzung und gleicher Krystallform, die sich einander in Verbindungen ganz oder theilweise ersetzen können, ohne dass die Krystallform der betreffenden Verbindung dadurch eine Veränderung erleidet. Solche Körper nennt man isomorphe (gleichgestaltige). Das Gesetz der Isomorphie heisst: Körper von gleicher Constitution haben gleiche Krystallform. Alaun besteht z. B. aus schwefelsaurem Kalium, schwefelsaurem Aluminium und Wasser und krystallisirt in regulären Oktaëdern. Nun sind aber Eisenoxyd (Fe_2O_3), Manganoxyd (Mn_2O_3), Chromoxyd (Cr_2O_3) mit der Thonerde isomorph; es lässt sich deshalb die Thonerde in dem Alaun ganz oder in allen beliebigen Verhältnissen ersetzen durch Eisenoxyd, Manganoxyd oder Chromoxyd, und die Verbindung wird immer Alaun und in ihrer ursprünglichen Krystallform bleiben, nur mit dem Unterschiede, dass wir dann keinen Aluminiumalaun, sondern Eisen-, Mangan- oder Chromalaun, oder eine Substanz haben, welche aus allen zu gleicher Zeit besteht. Legt man einen Krystall von gewöhnlichem Alaun in eine Auflösung von Chromalaum, d. h. von Alaun, der anstatt des Aluminium Chrom enthält, so vergrössert sich der Krystall auf dieselbe Weise, als wäre er in eine Auflösung von gewöhnlichem Alaun gelegt worden, so dass man auf diese Weise einen Krystall von Chromalaun mit einem Kern von gewöhnlichem Alaun erhält.

Beispiele isomorpher Gruppen sind:

Thonerde Al_2O_3	Chromoxyd Cr_2O_3
Eisenoxyd Fe_2O_3	Manganoxyd Mn_2O_3

Schwefelsäure SO_3
Chromsäure CrO_3

Kalk CaO (im Kalkspath)
Magnesia MgO
Eisenoxydul FeO
Maganoxydul MnO
Zinkoxyd ZnO

Phosphorsäure H_3PO_4
Arsensäure H_3AsO_4

Arsenige Säure As_2O_3
Antimonoxyd Sb_2O_3

Uebermangansäure Mn_2O_7
Ueberchlorsäure Cl_2O_7

Kalk CaO (im Arragonit)
Strontian SrO
Baryt BaO
Bleioxyd PbO

Beispiele isomorpher Verbindungen aus dem Mineralreich sind:

Die Spinellgrupe:
Spinell Al_2O_3, MgO
Ceilanit Al_2O_3, (MgO, FeO)
Chlorospinell (Al_2O_3, Fe_2O_3), MgO
Gahnit Al_2O_3, (ZnO, FeO, MgO)
Hercynit Al_2O_3, FeO
Magneteisen Fe_2O_3, FeO
Chromeisen Cr_2O_3, FeO
Franklinit (Fe_2O_3, Mn_2O_3), (ZnO, FeO, MnO).

Die Kalkspathgruppe:
Kalkspath $CaCO_3$
Dolomit $(CaMg)CO_3$
Eisenspath $FeCO_3$
Manganspath $MnCO_3$
Zinkspath $ZnCO_3$

Die Arragonitgruppe:
Arragonit $CaSO_4$
Strontianit $SrSO_4$
Witherit $BaSO_4$

Die Apatitgruppe:
Apatit $3(Ca_3(PO_4)_2) + CaCl_2$
Pyromorphit $3(Pb_3(PO_4)_2) + PbCl_2$
Mimetesit $3(Pb_3(AsO_4)_2) + PbCl_2$

In Bezug auf die Bezeichnungsweise isomorpher Körper ist zu bemerken, dass die Formel z. B. des Franklinits nicht so zu verstehen ist, als bestände derselbe aus gleichen Molekülen Eisenoxyd, Manganoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxydul und Manganoxydul; diese Formel bedeutet vielmehr, dass der Franklinit wesentlich aus einem Molekül Eisenoxyd und einem Molekül Zinkoxyd $= Fe_2O_3 + ZnO$ besteht, dass darin aber ein Theil des Eisenoxydes durch Manganoxyd, ein Theil des Zinkoxydes durch Eisenoxydul und Magnanoxydul ersetzt worden ist. Zuweilen schreibt man auch die sich ersetzenden isomorphen Körper unter einander, so z. B. die Formel des Franklinits:

$$\left.\begin{matrix} Fe_2O_3 \\ Mn_2O_3 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} ZnO \\ FeO \\ MnO \end{matrix}\right.$$

Isomorphie bei ungleicher Constitution.

Auch einfache Körper sind isomorph, so 1) Antimon, Arsen, Tellur, Wismuth, 2) Silber, Gold, 3) Jod, Brom, Chlor, 4) Schwefel, Selen. Die Isomorphie dieser Körper wird aber nicht durch das Gesetz der Isomorphie erklärt, da bei einfachen Körpern von chemischer Constitution nicht gesprochen werden kann. Man hat ferner häufig Verbindungen gefunden, welche fast gleiche Form (homöomorph), aber verschiedene chemische Constitution besitzen. Für diese Art der Isomorphie braucht man den

Ausdruck polymere Isomorphie, im Gegensatz zu der obenerwähnten, die man monomere Isomorphie nennt, bei welcher gleiche Constitution vorhanden ist und die Vertretung Atom gegen Atom geschieht. Wird aber in einer Verbindung ein Atom durch eine Atomengruppe ersetzt, ohne dass eine Veränderung der Krystallform stattfindet, so spricht man von polymerer Isomorphie. Die Kaliumsalze sind isomorph mit den Ammoniumsalzen, daher lässt sich z. B. in dem salpetersauren Kalium (KNO_3) das Kalium durch das Ammonium ersetzen, ohne dass die Form eine Veränderung erleidet. Ammonium ist aber kein einfacher Körper, sondern eine Verbindung von fünf Atomen $= NH_4$, daher ist K isomorph mit NH_4. Chlor (Cl) ist isomorph mit Cyan (CN), Wasserstoff (H) mit Untersalpetersäure (NO_2). Es giebt selbst Verbindungen, die mit einander isomorph sind, ohne dass nur eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung zu bemerken wäre, so sind z. B. isomorph:

Salpetersaures Kalium KNO_3	Salpetersaures Natrium $NaNO_3$
Arragonit $CaCO_3$	Kalkspath $CaCO_3$

Borax $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$
Glaubersalz $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$

Isodimorphie. Verbindungen, welche dimorph, aber auch in beiden Modificationen isomorph sind, nennt man isodimorph. So z. B. sind arsenige Säure As_2O_3 und Antimonoxyd Sb_2O_3 isomorph. Arsenige Säure ist dimorph, denn sie kommt regulär (oktaëdrisch) als Arsenikblüthe und auch rhombisch vor; ebenso findet sich Antimonoxyd tesseral als Valentinit und rhombisch als Senarmontit. Schwefelsilber (Silberglanz), Ag_2S und Schwefelkupfer (Kupferglanz) Cu_2S sind ebenfalls isomorph und dimorph.

Isomerie. Isomerie. Es giebt Körper, die bei völlig gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften haben, solche Körper nennt man isomere. Der Grund der Isomerie liegt darin, dass in den isomeren Körpern die Atome, aus denen wir uns alle Körper bestehend denken, verschieden aneinander gelagert sind. Nicht immer gelingt es uns, die Gruppirung der Atome zu erfahren, so z. B. bei dem Stärkmehl, der Cellulose und dem Dextrin, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ ausgedrückt wird, ferner bei der Weinsäure und Traubensäure, welche beide die Formel $C_4H_4O_6$ haben. Wenn Körper wie die genannten in ihren Molekulargewichten und ihrer Zusammensetzung völlig übereinstimmen, so bleibt kein anderes Mittel übrig, als aus dem Ver-

halten der Körper zum Licht auf die Lagerung der Atome in den verschiedenen isomeren Körpern zu schliessen.

Metamerie. Man unterscheidet metamere und polymere Körper. Metamer nennt man solche Körper, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung gleiches Molekulargewicht oder gleiche empirische Formel, aber gleiche rationelle Formeln haben. Die Gruppirung der Atome ist in vielen Fällen bekannt. Die Formel Hg_2SO_4 drückt aus die Zusammensetzung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und die des basisch schwefligsaurem Quecksilberoxydes. So wird ferner durch die Formel $C_3H_6O_2$ die Zusammensetzung von drei verschiedenen Substanzen (der Propionsäure, dem ameisensauren Aethyl und dem essigsauren Methyl) ausgedrückt. Die Interpretation dieser Formeln wird in der zweiten Abtheilung dieses Buches, die von den organischen Verbindungen, handelt, erfolgen.

Polymerie. Polymer werden Körper genannt, die gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedenes Molekulargewicht haben, so ist z. B. die procentische Zusammensetzung der Anhydride der unterschwefligen Säure (S_2O_2) und die der Pentathionsäure (S_5O_5)

Schwefel	33,35
Sauerstoff	66,65
	100,00

Das Molekulargewicht beider Verbindungen ist aber ein verschiedenes, das Molekulargewicht der unterschwefligen Säure ist

$$2\,(S = 32) = 64$$
$$2\,(O = 16) = 32$$
$$96$$

das der Pentathionsäure

$$5\,(S = 32) = 160$$
$$5\,(O = 16) = 80$$
$$240$$

Fernere Beispiele von polymeren Körpern sind die Kohlenwasserstoffe

Aethylen	C_2H_4
Propylen	C_3H_6
Butylen	C_4H_8
Amylen	C_5H_{10}

dann

Aldehyd C_2H_4O und Buttersäure $C_4H_8O_2$
Essigsäure $C_2H_4O_2$ und Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$

Atomvolumen oder specifisches Volumen.

Atomvolumen oder specif. Volumen.

Wenn man das Mischungsgewicht eines Körpers durch sein specif. Gewicht dividirt, so erhält man als Quotienten das sogenannte Atomvolumen (specifisches Volumen, Aequivalentvolumen, Molekularvolumen) des Körpers. Von grosser Wichtigkeit ist die Thatsache, dass chemisch ähnliche Körper häufig gleiches Atomvolumen haben (Isosterismus) oder dass ihre Atomenvolumen in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehen. Ist das Atomenvolumen eines Körpers oder auch nur das eines ähnlichen Körpers bekannt, so lässt sich daraus das specif. Gewicht berechnen. Ebenso lässt sich aus dem Atomenvolumen und dem specifischen Gewicht ein Schluss ziehen auf das Mischungsgewicht eines Körpers.

α) Atomenvolumen gasförmiger Substanzen.

Substanz.	Formel.	Atom- oder Molekular-gewicht.	Spec. Gew. (Luft = 1)	Atom-volumen.
Schwefel	S	32	2,22	14,44
Sauerstoff . . .	O	16	1,108	14,44
Phosphor	P	31	4,3	14,44
Arsen	As	75	10,388	14,44
Wasserstoff . . .	H	1	0,069	14,44
Stickstoff	N	14	0,969	14,44
Chlor	Cl	35,5	2,458	28,88
Brom	Br	80	5,540	14,44
Jod	J	127	8,802	14,44
Quecksilber . . .	Hg	200	6,925	28,88
Wasser	H_2O	18	0,623	28,88
Schwefelwasserstoff	SH_2	34	1,177	28,88
Kohlensäure . . .	CO_2	44	1,524	28,88
Ammoniak . . .	NH_3	17	0,589	28,88
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	60	2,078	28,88
Blausäure . . .	CNH	27	0,935	28,88

β) Atomenvolumen fester Körper.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Spec. Gew. (Wasser = 1)	Atom-volumen.
Eisen	Fe	56	7,7	7,3
Mangan	Mn	55	8,0	6,9
Nickel	Ni	59	8,6	6,9
Kobalt	Co	59	8,5	6,9
Kupfer	Cu	63,4	8,8	7,2
Kalium	K	39,1	0,86	45,2
Natrium	Na	23	0,97	23,6
Iridium	Ir	198	21,1	9,4
Palladium . . .	Pd	106,6	11,8	9,0
Platin	Pt	197,4	21,15	9,4
Zink	Zn	65,2	6,8	9,8

Bei isomorphen Körpern findet beinahe Gleichheit des Atomenvolumen statt, z. B. Gold $\left(\frac{197}{19,34} = 10,2\right)$ und Silber $\left(\frac{108,0}{10,57} = 10,2\right)$, ferner Molybdän $\left(\frac{96}{8,64} = 11,2\right)$ und Wolfram $\left(\frac{184}{17,2} = 10,2\right)$. Dasselbe gilt auch von isomorphen zusammengesetzten Körpern, z. B. Bittersalz (schwefelsaures Magnesium $MgSO_4 + 7 H_2O$) und Zinkvitriol (schwefelsaures Zink $ZnSO_4 + 7 H_2O$), deren Atomenvolumen annähernd durch die Zahl 140,5 ausgedrückt wird $\left(\text{Bittersalz } \frac{246}{1,75} = 140,4\right)$ u. Zinkvitriol $\left(\frac{287,2}{2,03} = 141\right)$.

Beziehungen der specifischen Wärme zum Mischungsgewicht.

Specif. Wärme. Unter der specifischen Wärme versteht man diejenige Wärmemenge, welche nothwendig ist, um die Temperatur der Gewichtseinheit eines Körpers um 1° oder von 0° bis 100° C. zu erhöhen. Zwischen der specifischen Wärme und dem Atom- oder Mischungsgewicht eines festen Körpers findet sehr häufig eine innige Beziehung statt. Es hat sich herausgestellt, dass die specifischen Wärmen der Elemente entweder gleich, oder aber Multipla nach

ganzen Zahlen von der kleinsten specifischen Wärme sind. Beistehende Tabelle enthält in der vierten Spalte die specifische Wärme der Atomgewichte der Elemente, die des Wassers als Einheit gesetzt; die in der zweiten Spalte enthaltenen Zahlen drücken die specifischen Wärmen der Elemente für Gewichtsmengen aus, die sowohl unter sich, als mit der specifischen Wärme des Wassers gleich sind.

Substanz.	Spec. Wärme des Wassers = 1.	Atomgewicht.	Spec. Wärme des Aequivalents.
Aluminium	0,2143	27,6	5,91
Antimon	0,0580	122	6,20
Arsen	0,0814	75	6,10
Blei	0,0314	207	6,50
Brom	0,084	80	6,74
Eisen	0,1138	56	6,38
Gold	0,0324	197	6,44
Jod	0,0541	127	6,88
Kobalt	0,1070	59	6,33
Kupfer	0,0951	63,4	6,02
Mangan	0,1441	55	6,56
Nickel	0,1086	58	6,24
Phosphor	0,1887	31	5,85
Platin	0,0324	198	6,42
Quecksilber	0,0324	200	6,46
Schwefel	0,2026	32	6,48
Silber	0,0570	108	6,15
Zink	0,0955	65,2	6,20
Zinn	0,0562	118	6,63

Erklärung der Tabelle: Die beim Antimon stehende Zahl 0,0580 bedeutet, dass, wenn die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um eine gleiche Gewichtsmenge Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, = 1 ist, die für das Antimon 0,0580 sei. Die Zahl 6,20 drückt die Wärmemenge aus, die erforderlich ist, um 122 Gewichtstheile Antimon von 0° auf 1° zu erwärmen. Die Zahlen der letzten Spalten sind die Produkte der Zahlen der beiden anderen Spalten.

Thermische Aequivalente. Unter thermischen Aequivalenten versteht man diejenigen Gewichtsmengen fester Elemente, welche bei der Erwärmung von 0° bis 100° dieselbe Wärmemenge aufnehmen. Bei vielen Elementen fallen die thermischen Aequivalente mit den chemischen zusammen und das Produkt aus ihrem Aequivalent und dem specifischen Gewicht ist gleich, so (wie obige Tabelle lehrt) beim

Eisen	Platin
Kobalt	Schwefel
Nickel	Zink

deren thermische Aequivalente durch die Zahl 6,20 bis 6,42 ausgedrückt werden. Bei anderen Elementen wie beim

Phosphor	Jod
Arsen	Antimon
Silber	Gold

fällt das chemische Aequivalent ebenfalls mit dem thermischen zusammen.

Typentheorie.

Typentheorie. Seit einer Reihe von Jahren haben sich in Bezug auf die Constitution der organischen Verbindungen besondere Ansichten geltend gemacht, die man unter dem Namen der Typentheorie zusammenfasst. Diese Theorie hat nun auch neuerdings bei vielen Chemikern in Hinsicht auf die anorganische Chemie Geltung erlangt. Die chemischen Formeln, welche von den Anhängern dieser Theorie angewendet werden, unterscheiden sich von den früher angewendeten (dualistischen) und werden typische Formeln genannt.

Wie früher bereits bemerkt, sind gegenwärtig die Begriffe Molekül und Atom nicht mehr gleichbedeutend. Während man mit dem Namen Molekül die kleinste Menge eines Körpers bezeichnet, die für sich existiren kann, nennt man Atom die kleinste Menge eines Stoffes, welche in Verbindungen vorkommt. Die Moleküle sind Gruppen von Atomen. Die Atome treten, sobald sie aus einer Verbindung ausgeschieden werden, in Folge gegenseitiger Anziehung zu Molekülen zusammen. Ein jedes Molekül besteht daher wenigstens aus 2 Atomen.

Das Molekül des Wasserstoffs	$= H_2$	bestehend aus	2 At.	H,
„ „ „ Chlors	$= Cl_2$	„ „	2 „	Cl,
„ „ „ Kaliums	$= K_2$	„ „	2 „	K.

Man geht also von der Vorstellung aus, dass die Atome für sich nicht bestehen können. Sind keine verschiedenartigen Atome vorhanden, die zu Molekülen von Verbindungen zusammentreten, so verbinden sich die gleichartigen Atome zu Molekülen von Elementen. Das Molekül der Chlorwasserstoffsäure HCl besteht aus zwei verschiedenartigen Atomen, das Molekül des Wasserstoffs HH aus zwei gleich-

artigen. Ein Molekül Chlorwasserstoff enthält mithin nur halb so viel Wasserstoff als ein Molekül Wasserstoffgas, dagegen ein Molekül Wasser doppelt so viel Wasserstoff als ein Molekül Chlorwasserstoff. In dem Wasser sind also 2 Atome Wasserstoff enthalten, verbunden mit einem Quantum Sauerstoff, dessen Gewicht auf 2 Theile Wasserstoff 16 ausmacht. Das Molekül des Wassers ist daher H_2O (= 18) als die kleinste Menge Wasser, die im freien Zustande auftreten kann. Es sei schon hier hervorgehoben, dass man das Wasser in neuerer Zeit als aus H(OH) bestehend betrachtet; der nach Abspaltung eines Wasserstoffatoms verbleibende Rest (OH) ist ein Radikal, welches Hydroxyl genannt wird. Wegen der Analogie des Wassers mit den Metalloxyden giebt man auch diesen die Formel:

Kaliumoxyd oder Kali	K_2O
Natriumoxyd oder Natron	Na_2O

Beziehung der Atome zu den Aequivalenten.

Bei der Vergleichung der Formeln der Wasserstoffverbindungen der einfachen Stoffe nimmt man wahr, dass ein Atom des Elementes sich mit 1 Atom, 2 At., 3 At. oder 4 At. Wasserstoff verbinden kann, so z. B. verbinden sich Chlor, Brom, Jod und Fluor mit 1 At. Wasserstoff zu den Verbindungen

$$ClH,\ BrH,\ JH,\ FlH;$$

Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur dagegen mit 2 At. Wasserstoff zu den Körpern

$$H_2O;\ H_2S;\ H_2Se;\ H_2Te;$$

Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon mit 3 At. Wasserstoff zu

$$NH_3,\ PH_3,\ AsH_3,\ SbH_3.$$

Der Kohlenstoff endlich bildet mit Wasserstoff die Verbindung

$$CH_4.$$

Bezeichnet man als Einheit des Aequivalentes dasjenige Quantum des Elementes, das mit 1 Gewichtstheil = 1 Aequiv. Wasserstoff sich verbindet oder denselben substituirt, so ist

1 Atom	Chlor	(35,5)	= 1	Aequivalent,
1 „	Brom	(80)	= 1	„
1 „	Jod	(127)	= 1	„

Hingegen ist

1 Atom	Sauerstoff	(16)	= 2	Aequivalenten,
1 „	Stickstoff	(14)	= 3	„
1 „	Phosphor	(31)	= 3	„
1 „	Kohlenstoff	(12)	= 4	„

Man kann mithin die Elemente, je nachdem ihr Atom einem Aequivalent gleich ist oder nicht, in folgender Weise eintheilen:

Einatomige, einwerthige oder monovalente Elemente	Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor; Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Silber etc.;
Zweiatomige, zweiwerthige oder bivalente Elemente	Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Eisen, Kupfer, Blei, Quecksilber etc.
Dreiatomige, dreiwerthige oder trivalente Elemente	Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Aluminium, Gold;
Vieratomige, vierwerthige oder quadrivalente Elemente	Kohlenstoff, Silicium, Zinn, Titan, Tantal, Zirkon.

Bei der Bestimmung der Atomigkeit (Werthigkeit, Valenz) der Metalle giebt die Menge Chlor, die sich mit dem betreffenden Metalle zu vereinigen vermag, den Ausschlag. Die Atomigkeit oder Valenz eines Elementes (oder einer an dessen Stelle tretenden Verbindung) wird ausgedrückt durch folgende Zeichen:

$$H', K', Na', Ba'', Ca'',$$
$$O'', S'', N''', P''', C'''',$$

Mehrere Metalle sind ein- und zweiwerthig, oder ein- nnd dreiwerthig, so ist z. B. das Eisen in dem Eisenchlorür FeCl einwerthig, in dem Eisenchlorid $FeCl_3$ dreiwerthig. Ein Element kann demnach verschiedene Valenzen haben, nicht nur in verschiedenen Verbindungen, sondern auch in ein und derselben Verbindung. Durch diesen Umstand wird die Erkenntniss des inneren Zusammenhanges der Elemente in einer Verbindung, ihre chemische Constitution oder Structur wesentlich erschwert.

Typen. Als Molekulartypen (Haupt- oder Grundtypen), durch welche die Zusammensetzung von zahlreichen Verbindungen ausgedrückt werden kann, nimmt man folgende vier an:

1) Wasserstoff $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$

2) Wasser $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

3) Ammoniak $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

4) Sumpfgas $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C$

Mutiple Typen oder polymere Typen sind die Vielfachen vorstehender Typen, z. B.

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$$

Unter gemischten Typen oder Combinationstypen versteht man diejenigen Typen, welche durch das Zusammentreten verschiedener Typen entstehen, als Beispiel sei angeführt der Typus Wasserstoff-Wasser:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

und der Typus Wasser-Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Letzterer Typus kann auch geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

in letzterem Falle ist er ein abgeleiteter Typus, denn er ist Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, in welchem 1 H durch die Verbindung Ammonium NH_4 ersetzt ist.

Nach der älteren, gegenwärtig nur noch selten angewendeten Schreibweise sind die Formeln dualistische, nach der Typentheorie unitäre, d. h. abgeleitet von einer Vergleichseinheit. Die Typentheorie führt die Verbindungen nicht auf zwei oder mehrere mit einander verbundene nähere Bestandtheile zurück, sondern ihre Formeln repräsentiren ein Ganzes. Nach der früheren Anschauungsweise ist:

$$K_2O = \text{Kali}; \; K_2O, H_2O = \text{Kalihydrat},$$

nach der Typentheorie ist

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O = \text{Kali} \qquad K(OH) = \text{Kaliumhydroxyd}$$

nach der gewöhnlichen Schreibart ist

H_2O = Wasser; C_2H_6O = Alkohol; $C_4H_{10}O_2$ = Aether,

nach der Typentheorie ist

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \text{Wasser}; \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \text{Alkohol}; \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 = \text{Aether}.$$

Die Interpretation dieser abgeleiteten Formeln ergiebt sich von selbst.

Zusammengesetzte Körper, welche in die Typen als Vertreter von H, Cl, O oder C eintreten können, bezeichnet man mit dem Namen der zusammengesetzten Radikale, so ist z. B. nach der Typentheorie

NO_2 das Radikal der Salpetersäure $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$ von dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$

$\overset{''}{S}O_2$ „ „ „ Schwefelsäure $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ „ „ „ $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

$\overset{''}{C}O$ „ „ „ Kohlensäure $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ „ „ „ $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

$\overset{'''}{P}O$ „ „ „ Phosphorsäure $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ „ „ „ $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

Das Hydroxyl (OH), welches einen Wasserrest des Wassers H(OH) bildet, gehört gleichfalls zu den Radikalen und zwar zu den einwerthigen.

Es geht aus Vorstehendem hervor, dass die Salpetersäure nur Ein Salz bilden kann, z. B. mit Natrium nur das Salz $\left.\begin{matrix}NO_2\\Na\end{matrix}\right\}O$ oder $NaNO_3$ die Schwefelsäure hingegen kann mit Natrium zwei Salze bilden, nämlich zweifach schwefelsaures Natrium $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O_2\\H\\Na\end{matrix}\right\}O_2 = NaHSO_4$

neutrales schwefelsaures Natrium $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O_2\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2 = Na_2SO_4$.

Specielle Chemie.

Eintheilung der Chemie.

Es ist gebräuchlich, alle Naturkörper je nach ihrem Ursprunge einzutheilen in unorganische und organische. Derjenige Theil der Chemie nun, welcher die ersteren betrachtet, heisst die unorganische, der zweite, welcher von den organischen Körpern handelt, die organische Chemie.

Die unorganische oder anorganische Chemie umfasst diejenigen Körper, die sich im Mineralreiche finden und die aus den Mineralien und ihren Bestandtheilen dargestellt werden können. Dieser Theil der Chemie beschäftigt sich daher mit dem Vorkommen, den Eigenschaften, der Darstellungsart, den Verbindungen und der Anwendung unorganischer Körper.

Die organische Chemie, auch als Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs bezeichnet, betrachtet hingegen Körper, welche durch die Verrichtungen des thierischen und vegetabilischen Organismus entstanden sind oder künstlich durch Umwandelung der ursprünglich organischen Erzeugnisse dargestellt werden. Während in die Zusammensetzung der unorganischen Körper alle Elemente (obgleich stets nur in geringer Anzahl) eintreten können, sind die organischen Körper aus einer kleinen Anzahl von Elementen und hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt, sofern sie aus dem Pflanzen- und Thierreiche stammen; sind sie dagegen Umwandelungsproducte, so können alle Elemente in ihre Zusammensetzung eintreten. Die organischen Verbindungen aus der Thier- und Pflanzenwelt lassen sich im allgemeinen nicht künstlich darstellen, zersetzen sich in der Hitze und werden verkohlt, verändern sich zum grossen Theile an der

Atmosphäre allmälig und haben in der Regel ein hohes Molekulargewicht.

Eine scharfe Grenze zwischen unorganischer oder organischer Chemie existirt nicht, daher kommt es, dass gewisse Körper, wie z. B. Cyanverbindungen, das Sumpfgas, das Aethylengas, ja selbst das Kohlenoxyd und die Kohlensäure von einigen Chemikern dem Gebiete der anorganischen Chemie, von andern dem der organischen einverleibt werden.

Anorganische Chemie.

Eintheilung der Elemente.

Man pflegt alle Elemente einzutheilen in Metalle und Nichtmetalle. Jenen schreibt man den eigenthümlichen Metallglanz und die damit verbundene Undurchsichtigkeit, sowie grosse Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität zu. Ihre Sauerstoffverbindungen bestehen überwiegend aus Basen. Den Nichtmetallen gehen die erstgenannten Eigenschaften ab. Wenn man nach diesen Eigenschaften jedes Element zu prüfen versucht, so trifft man eine Anzahl von Körpern, bei welchen diese sogenannten entscheidenden Merkmale so unsicher werden, dass man zweifelhaft bleibt, wohin sie zu stellen sind. Jod, Selen, Tellur und Graphit (β Kohlenstoff) haben Metallglanz, welcher dem gewisser Metalle nichts nachgiebt. Alle diese Eigenschaften gehen so in einander über, dass eine scharfe Grenze nicht gezogen werden kann. Die Eintheilung ist daher ganz willkürlich. Daher kommt es, dass man in den verschiedenen Lehrbüchern einige Elemente bald zu der einen, bald zu der anderen Abtheilung gezogen findet, so das Selen, Tellur, Arsen, Antimon; die Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle gewährt aber beim Studium so grosse Vortheile, dass diesen eine wissenschaftlichere Classification zum Opfer gebracht werden muss.

Des praktischen Nutzens wegen ist auch in diesem Buche diese Eintheilung beibehalten worden.

I. Nichtmetalle.

Nichtmetalle.

Zu den Nichtmetallen gehören:

Sauerstoff,	Selen	Fluor,
Wasserstoff,	Tellur,	Phosphor,
Kohlenstoff,	Chlor,	Arsen,
Stickstoff,	Brom,	Bor,
Schwefel,	Jod,	Silicium.

Nach verschiedenen Chemikern nennt man die Nichtmetalle auch Metalloïde. Besser ist es wohl aber, mit dem Namen Metalloïde diejenigen der Nichtmetalle zu bezeichnen, welche gewisse Aehnlichkeit mit den Metallen haben. Zu den eigentlichen Nichtmetallen oder Ametallen würde man rechnen: Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Selen, Tellur; zu den Metalloïden: Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Bor und Silicium. Den Uebergang zu den Metallen machen von den Nichtmetallen Wasserstoff und Arsen, an diese schliesst sich von den Metallen unmittelbar Antimon an.

Sauerstoff (O).

(Atomgewicht = 16; spec. Gewicht = 1,10528).

Sauerstoff. Der Sauerstoff findet sich in der Natur in grösster Menge, er kommt vor mit Stickstoffgas gemengt in der Vorkommen. atmosphärischen Luft, mit Wasserstoff verbunden im Wasser, an viele Metalle gebunden in den Metalloxyden und in den meisten organischen Körpern.

Eigenschaften. Der Sauerstoff oder das Oxygengas (d. h. das Säure erzeugende Gas, früher auch Lebensluft genannt) kommt vor, nämlich 1) als gewöhnlicher Sauerstoff, 2) als ozonisirter oder activer Sauerstoff oder Ozon. Der gewöhnliche Sauerstoff geht unter gewissen Verhältnissen in die active Modification über, die unter Umständen wieder zu gewöhnlichem indifferentem Sauerstoff umgewandelt wird.

Der gewöhnliche (elektrisch und chemisch indifferente) Sauerstoff ist ein geruch-, geschmack- und farbloses Gas, das unter jedem Druck und unter jeder Temperaturerniedrigung im gasförmigen Aggregatzustande verharrt. Man nennt ein solches Gas ein permanentes, zum Unterschiede von den coërciblen, welche unter den erwähnten Bedingungen tropfbar flüssig oder fest werden können. Es unterhält das Athmen und das Verbrennen, brennt aber selbst nicht. Seine hervorragendste Eigenschaft ist die Lebhaftigkeit, mit welcher die brennbaren Körper in Sauerstoffgas verbrennen, ein glimmender Holzspan oder Schwamm bricht im Sauerstoff sogleich in helle Flammen aus. Ist der glimmende Schwamm an dem unteren Ende einer spiralförmig gewundenen Stahlfeder befestigt, so verbrennt auch die Stahlfeder unter lebhaftem Funkensprühen. Phosphor verbrennt unter Verbreitung eines Lichtes, dessen Glanz das

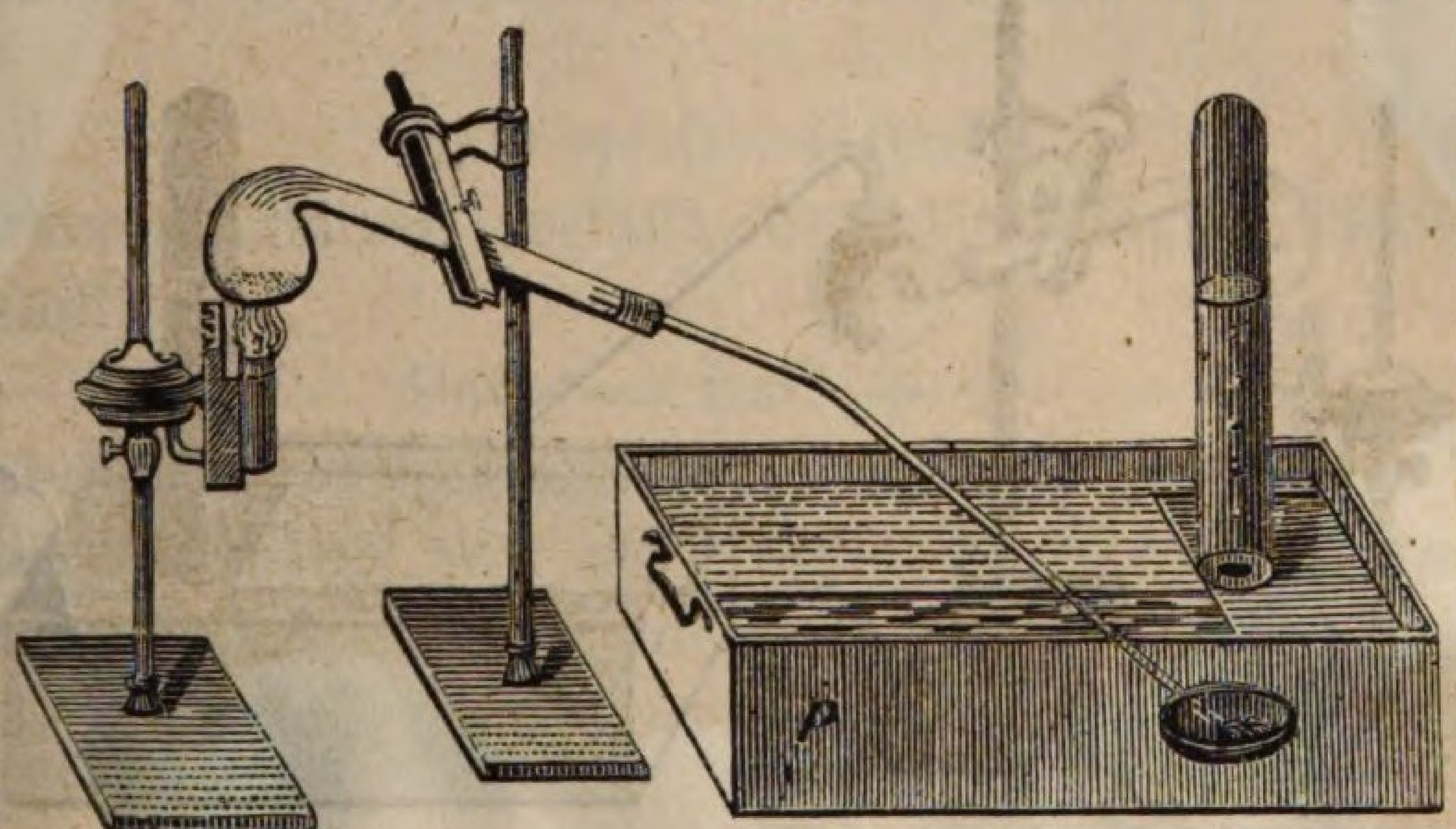
Auge kaum zu ertragen vermag. Der Sauerstoff verbindet sich mit allen übrigen Elementen, ausgenommen mit Fluor. Durch Elektricität, durch langsame Verbrennung etc. geht der Sauerstoff in die obenerwähnte thätige Modification über. Bei Zersetzungen von Verbindungen durch Elektricität scheidet sich der Sauerstoff stets an der Anode (am positiven Pole) ab und verhält sich demnach negativelektrisch. Ein Liter Sauerstoffgas wiegt 1,4298 Gramm. 1000 Volumen Wasser nehmen bei 0^0 41 Vol. Sauerstoff auf (0,041 ist mithin der Absorptionscoëfficient des Sauerstoffes für Wasser bei 0^0).

Man kann den Sauerstoff aus seinen Verbindungen auf vielerlei Weise abscheiden, die gebräuchlichsten Methoden sind, ihn aus chlorsaurem Kalium, Braunstein, Quecksilberoxyd und Bariumsuperoxyd darzustellen. Im Grossen kann man ihn vortheilhaft und in reichlicher Menge erhalten durch Zersetzen von Schwefelsäurehydrat oder von Zinkvitriol.

Darstellungsart aus chlorsaur. Kalium.

Zu der Darstellung aus chlorsaurem Kalium ($KClO_3$) schüttet man dieses Salz in eine nichttubulirte Retorte (Fig. 22), verbindet mit derselben eine gebogene Glasröhre, die in

Fig. 22.



die pneumatische Wanne unter das Wasser führt, und erhitzt den Apparat sehr vorsichtig. Wenn durch die Hitze die Luft aus der Retorte ausgetrieben ist und Sauerstoffgas sich zu entwickeln beginnt, was man daran erkennt, dass ein glühendes Holzspänchen mit dem Gase in Berührung gebracht, sogleich sich entzündet, so fängt man das Gas entweder in Glascylindern oder in einem Gasometer auf. Chlorsaures Kalium zerfällt bei diesem Processe in Chlorkalium und Sauerstoff ($KClO_3 = KCl + 3O$). Die Abscheidung des Sauerstoffgases aus dem chlorsauren Kalium wird wesentlich erleich-

tert, wenn man das Salz vorher mit Braunstein oder mit Kupferoxyd mischt.

Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein.

Aus dem **Braunstein** (Mangansuperoxyd, MnO_2) lässt sich Sauerstoff auf zweierlei Weise darstellen, entweder durch blosses Erhitzen in einer eisernen Retorte, oder durch Uebergiessen von Braunstein mit Schwefelsäure und Erhitzen. In dem ersten Falle erhält man das Drittel des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs (= 12,2%) im zweiten genau die Hälfte (=18,3%).

Die Formeln, welche den Process ausdrücken, sind folgende:

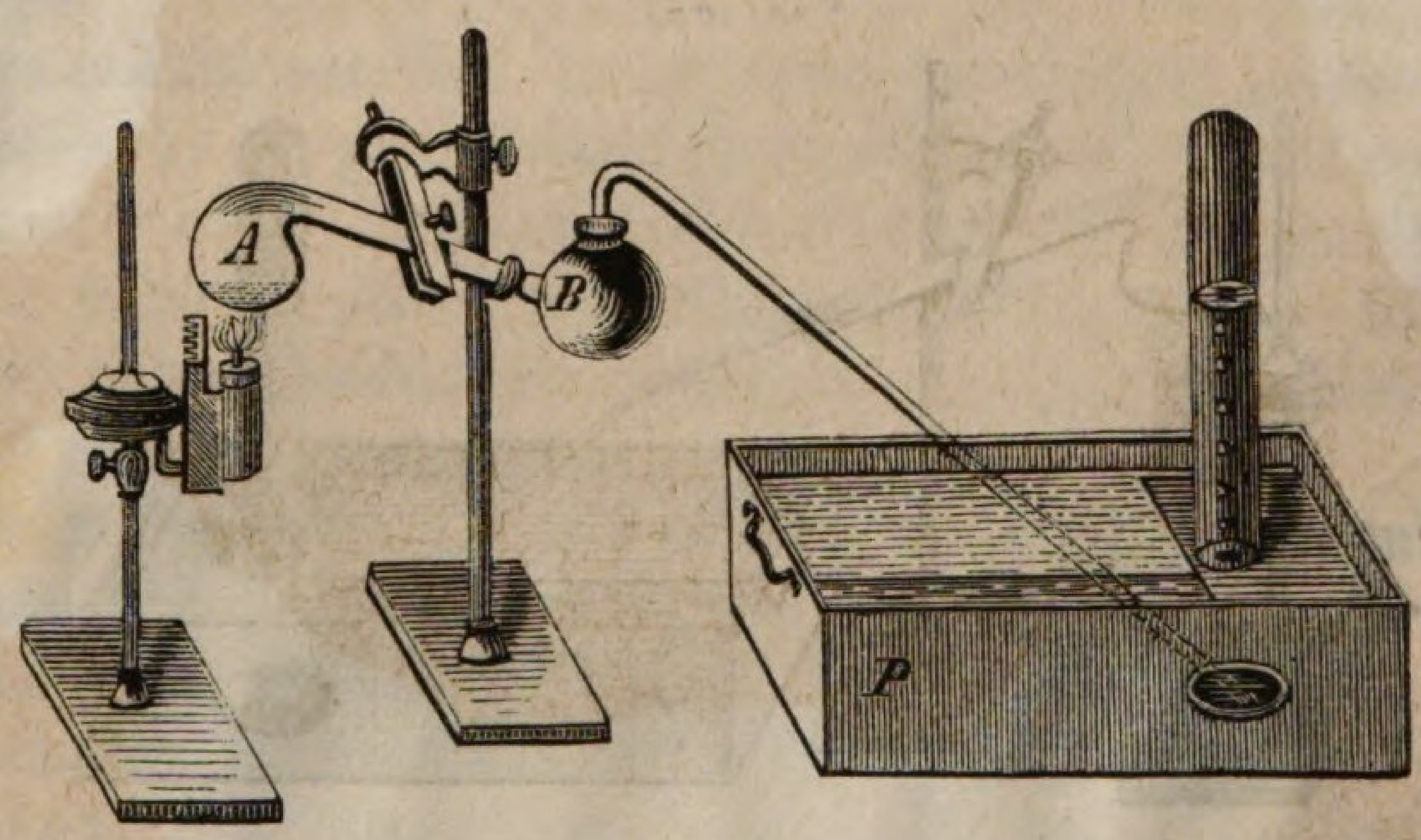
$$1)\ \underbrace{3MnO_2 = Mn_3O_6}_{\text{Mangansuperoxyd.}} = 2O + \underbrace{Mn_3O_4}_{\text{Manganoxyduloxyd.}}$$

$$2)\ \underbrace{MnO_2}_{\text{Magansuperoxyd.}} + H_2SO_4 = O + \underbrace{MnSO_4}_{\text{Schwefelsaures Mangan.}} + H_2O$$

Aus Quecksilberoxyd.

Das **Quecksilberoxyd** (HgO) dient zur Darstellung von vorzüglich reinem Sauerstoffgas. Fig. 23 zeigt die Zu-

Fig. 23.



sammenstellung des hierbei angewendeten Apparates. Das Quecksilberoxyd wird in eine kleine Glasretorte gebracht, letztere mit einer Vorlage *B* mit zwei Oeffnungen verbunden, aus welchen die Gasentwickelungsröhre in die pneumatische Wanne *P* führt. Das Quecksilberoyd zerfällt in der Dunkelrothglühhitze in seine Bestandtheile, in Quecksilber und in Sauerstoff, beide entweichen gasförmig, das Quecksilber condensirt sich in der Vorlage, während der Sauerstoff in passenden Gefässen aufgefangen wird.

Aus Zinkvitriol und Schwefelsäure. Neuerdings stellt man Sauerstoffgas zuweilen durch Glühen von Zinkvitriol (schwefelsaurem Zink) dar, wobei Zinkoxyd zurückbleibt und Sauerstoff und schweflige Säure entweichen ($ZnSO_4 = ZnO + O + SO_2$); das auftretende Gasgemisch leitet man durch Kalkmilch oder Natronlauge, um die schweflige Säure zu absorbiren. Schwefelsäure zerfällt in der Rothglühhitze in Wasser, schweflige Säure und Sauerstoffgas, kann demnach auch zur Bereitung des letzteren verwendet werden.

Andere Methoden. Ausserdem lässt sich der Sauerstoff noch durch Erhitzen von dichromsaurem Kalium mit Schwefelsäure, durch Erwärmen einer Chlorkalklösung mit Kupferhydroxyd oder Kobaltsuperoxyd, durch Behandeln von mangansauren Alkalien in der Glühhitze mit Wasserdämpfen, sowie aus dem Wasser durch Zersetzen desselben durch Elektrolyse abscheiden.

Darstellung des Sauerstoffs aus Bariumsuperoxyd. Um den Sauerstoff in grosser Menge und wohlfeil darzustellen, zieht man ihn aus der atmosphärischen Luft mit Hülfe von Baryt (BaO) aus. Zu diesem Zwecke leitet man atmosphärische Luft über Baryt, der sich in einer rothglühenden Porcellanröhre befindet; der Sauerstoff der Luft wird von dem Baryt fixirt, welcher letztere dadurch in Bariumsuperoxyd (BaO_2) übergeht:

$$BaO + O = BaO_2.$$

Durch stärkeres Erhitzen zerfällt diese Verbindung wieder in Baryt und Sauerstoff:

$$BaO_2 = BaO + O.$$

Der Sauerstoff wird in einem Gasometer aufgefangen.

Oxydationsstufen. Wenn sich ein Körper mit Sauerstoff verbindet, so nennt man den dabei stattfindenden Vorgang Oxydation und den mit Sauerstoff verbundenen Körper einen oxydirten Körper oder ein Oxyd.

Ein Oxyd ist entweder

1) Base (Oxydul, Oxyd) oder
2) Säure oder
3) indifferentes Oxyd (Suboxyd, Superoxyd).

Ein Oxyd ist dann eine Base, wenn sich dasselbe in seiner Verbindung mit Wasser (als Hydroxyd) mit einer Säure unter Bildung von Wasser zu einer Verbindung vereinigt, die man Salz nennt und den elektropositiven Bestandtheil des Salzes ausmacht. Eine Säure ist umgekehrt derjenige oxydirte Körper, welcher in seiner Verbindung mit Wasser mit einer Base ein Salz bildet. Die Säure bildet

den elektronegativen Bestandtheil des Salzes. Das Kennzeichen eines indifferenten Oxydes ist, dass sich dasselbe mit keiner Säure und keiner Base direct zu einem Salze vereinigen kann. Damit eine Vereinigung stattfinde, muss entweder das Oxyd Sauerstoff aufnehmen oder abgeben.

Oxyd und Oxydul. Wenn sich ein Element in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigt und beide Oxydationsstufen sich als Basen verhalten, so unterscheidet man Oxyd und Oxydul und bezeichnet mit dem Namen Oxyd diejenige, welche am meisten, und mit Oxydul die, welche am wenigsten Sauerstoff enthält.

Beispiele: Eisen (Fe) verbindet sich mit 1 Atom Sauerstoff zu Eisenoxydul (FeO), aber auch mit $1^1/_2$ zu Eisenoxyd; da man die Atome nicht theilen kann, so darf man die Formel des Eisenoxydes nicht schreiben $FeO_{1^1/_2}$, sondern muss dieselbe verdoppeln zu Fe_2O_3. Mangan verhält sich gegen Sauerstoff wie Eisen, es bildet MnO Manganoxydul und Mn_2O_3 Manganoxyd. Quecksilber bildet Hg_2O Quecksilberoxydul und HgO Quecksilberoxyd.

Indifferente Oxyde. Es giebt zwei Arten von indifferenten Oxyden, nämlich solche, welche zu wenig, und solche, die zu viel Sauerstoff enthalten, um sich mit einer Säure zu einem Salze verbinden zu können. Diejenigen, die zu wenig enthalten, heissen Suboxyde (Hypoxyde). Beim Zusammenbringen mit Säuren nehmen sie entweder Sauerstoff aus denselben auf oder sie zersetzen sich in eine basische Oxydationsstufe unter Abscheidung von Metall. Der letztere Fall kommt häufiger vor; bezeichnen wir das Suboxyd mit R_2O, so lässt sich die Zersetzung durch eine Säure, z. B. durch Schwefelsäure auf folgende Weise veranschaulichen:

$$\underbrace{R_2O}_{\text{Suboxyd.}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Säure.}} = \underbrace{RSO_4}_{\text{Oxydulsalz.}} + \underbrace{R}_{\text{Metall.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Solche Oxyde, die zu viel Sauerstoff enthalten, um mit einer Säure ein Salz bilden zu können, geben beim Erhitzen mit gewissen Säuren diesen überschüssigen Sauerstoff ab und verwandeln sich dadurch in eine basische Oxydationsstufe. Diese indifferenten Oxyde heissen Superoxyde, Hyperoxyde oder Ueberoxyde.

Solche Oxyde sind z. B. Mangansuperoxyd MnO_2, Bleisuperoxyd PbO_2. Auf diesem Verhalten des Mangansuperoxydes beruht die Darstellung des Sauerstoffs aus dem Braunstein vermittelst Schwefelsäure:

$$\underbrace{RO_2}_{\text{Superoxyd.}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Säure.}} = \underbrace{RSO_4}_{\text{Oxydulsalz.}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Saure Oxyde oder Säuren.

Saure Oxyde oder Säuren sind diejenigen wasserhaltigen oxydirten Körper, welche mit den Basen Salze bilden. Viele Elemente verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff zu Säuren, so z. B. das Mangan, das mit dem Sauerstoff die Mangansäure MnO_3 und die Uebermangansäure Mn_2O_7 bildet; Schwefel verbindet sich mit dem Sauerstoff in wenigstens sechs Verhältnissen, Chlor, Phosphor, Arsen ebenfalls in mehreren Verhältnissen mit dem Sauerstoff zu Säuren. Die in Wasser löslichen Säuren besitzen einen sauren Geschmack und reagiren sauer. Je nach der Anzahl der in dem Säuremolekül enthaltenen, durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome werden die Säuren in einbasische (Salpetersäure), zweibasische (Schwefelsäure) und dreibasische (Phosphorsäure) eingetheilt.

Verbindung von Basen mit Basen, und von Säuren mit Säuren.

Die Basen, die, wenn sie in Wasser löslich sind, alkalisch reagiren, lassen sich analog den Säuren eintheilen in einsäurige Basen (Kaliumhydroxyd KOH), zweisäurige (Bariumhydroxyd $Ba(OH_2)$ u. s. w., sie können sich unter einander ebenso, wie die Säuren verbinden. Wie schon bei Gelegenheit der elektro-chemischen Theorie angegeben wurde, verhält sich, wenn zwei gleichnamige Körper, wie Basen, sich verbinden, derjenige, welcher am wenigsten elektropositiv ist, als elektronegativer Körper. Bei den Säuren ist es umgekehrt. Solche Körper, die als Base und auch als Säure auftreten können, nennt man amphotere.

Beispiele von amphoteren Oxyden sind Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd, Platinoxyd, Goldoxyd u. s. w.

Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren.

Jede Säure bedarf einer gewissen Menge Base, um damit ein Salz zu bilden, diese Menge ist zu ihrer Sättigung (Saturation) erforderlich. Die Sättigungscapacität heisst die Menge Sauerstoff, welche in einer jeden Base enthalten sein muss, um mit 100 Theilen jener Säure ein Neutralsalz zu bilden.

Salze.

Unter einem Salze versteht man die Verbindung, welche aus der Vereinigung einer wasserhaltigen Säure mit einer wasserhaltigen Base entsteht oder nach den Lehren der modernen Chemie ausgedrückt, die Verbindung, welche durch die Ersetzung von Wasserstoffatomen in den Säuren durch Metalle oder den Metallen analog sich verhaltende Atomgruppen, sich bilden. Es ist hier zu bemerken, dass Salze nicht nur aus Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen, sondern überhaupt aus allen Basen und Säuren gebildet werden können. Es wird sich in der Folge zeigen, dass der Sauer-

stoff der Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren durch andere Elemente wie z. B. durch Schwefel, Selen, Tellur ersetzt sein kann; es ist deshalb zu unterscheiden zwischen Sauerstoffbasen, Schwefelbasen (Sulfobasen), Sulfosäuren, Sauerstoffsalzen, Sulfosalzen u. s. w. Vor der Hand betrachten wir nur die Salze als Sauerstoffsalze.

Eintheilung der Salze. Man theilt die Salze ein in neutrale und saure Salze, an welche sich die Doppelsalze anschliessen.

Ein neutrales Salz ist ein solches, in welchem der ersetzbare Wasserstoff der Säure vollständig durch Metall ersetzt ist. Einbasische Säuren (z. B. Salpetersäure HNO_3) geben nur neutrale Salze (z. B. salpetersaures Kalium KNO_3), zwei- und mehrbasische Säuren liefern dagegen neutrale und saure Salze, da in den zwei- und mehrbasischen Säuren zwei oder mehr durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome vorhanden sind. So ist z. B. die Schwefelsäure eine zweibasische Säure von der Formel H_2SO_4, wird darin nur die Hälfte der ersetzbaren Wasserstoffatome durch Metall, z. B. Kalium ersetzt, so entsteht saures schwefelsaures Kalium $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}SO_4$; findet dagegen vollständige Ersetzung der Wasserstoffatome durch Metall statt, so bildet sich neutrales schwefelsaures Kalium $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$ oder K_2SO_4. Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure von der Formel H_3PO_4; sie kann daher zwei saure und ein neutrales Salz bilden, nämlich z. B. mit Natrium

α) H_2NaPO_4 zweifach-saures phosphorsaures Natrium;

β) HNa_2PO_4 einfach-saures phosphorsaures Natrium;

γ) Na_3PO_4 neutrales phosphorsaures Natrium.

Die sogenannten basischen Salze sind seltener als die sauren Salze. Besonders die Salpetersäure liefert einige Beispiele derselben, z. B. basisch salpetersaurer Wismuth, basisch salpetersaures Quecksilber etc., Sie lassen sich betrachten als Verbindungen von neutralen Salzen mit Hydroxyden und entstehen meist in Folge von Dissociation.

Doppelsalze. Doppelsalze. In den meisten Fällen entsteht ein Doppelsalz aus einer mehrbasischen Säure, in denen die zersetzbaren Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Metalle ersetzt sind. Ist z. B. in der Schwefelsäure die Hälfte ersetzbarer Wasserstoffe durch Kalium, die andere Hälfte durch Aluminium ersetzt, so entsteht das Doppelsalz Alaun. Es geht daraus hervor, dass alle Säuren, welche saure Salze geben, auch Doppelsalze zu bilden

vermögen, also nicht die Salpetersäure, dagegen die Schwefelsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Weinsäure. Beispiele von Doppelsalzen sind ausser dem Alaun, Feldspath (Kieselsäure, Kalium, Natrium), Brechweinstein (Weinsäure, Kalium, Antimon). Von den Doppelsalzen sind wol zu unterscheiden zusammenkrystallisirende Mischungen isomorpher Salze.

Die ältere Bezeichnungsweise und Eintheilung der Salze, nach welcher ein Neutralsalz sich gegen Lakmus- und Curcumapapier indifferent, ein saures Salz gegen Lakmuspapier röthend und ein basisches Salz gegen Curcumapapier bräunend verhalten müsse, ist längst als nicht stichhaltig verworfen worden. Nach der erwähnten Eintheilung kommt die Neutralität der Salze gegen Pflanzenpigmente nicht in Betracht; es giebt neutrale Salze, wie schwefelsaures Eisen und Alaun, die sauer reagiren, während andere eben so neutrale, wie kohlensaures Kalium und Natrium alkalisch reagiren. Saure Salze sogar reagiren zuweilen alkalisch, so z. B. zweifach-kohlensaures Natrium.

Verwandtschaft der Elemente zum Sauerstoff.

Nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff lassen sich die wichtigeren Elemente auf folgende Weise gruppiren:

Fluor verbindet sich nicht mit Sauerstoff.

Chlor, Brom, Jod, Platin, Gold, Silber verbinden sich nicht direct mit Sauerstoff.

Stickstoff, Palladium, Rhodium, Iridium und Quecksilber verbinden sich unter günstigen Umständen direct mit dem Sauerstoff, die Verbindung wird aber bei höherer Temperatur zerlegt.

Schwefel, Arsen, Antimon, Kupfer, Eisen, Blei verbinden sich bei höherer Temperatur mit Sauerstoff; die Verbindung lässt sich durch Wasserstoff reduciren.

Chrom, Aluminium, Zink, Silicium, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Calcium, Natrium, Kalium, Wasserstoff verbinden sich mit dem Sauerstoff unter lebhafter Feuererscheinung; die Verbindungen können durch Wasserstoff nicht reducirt werden.

Verbrennung.

Wenn sich irgend ein Element unter Wärme- und Lichtentwicklung mit Sauerstoff verbindet, so sagt man, der Körper verbrennt. Ein verbrannter Körper ist demnach ein oxydirter Körper. Der Process, welcher (vergl. Ozon) wol meist unter Spaltung des Sauerstoffes in die beiden thätigen Modificationen stattfindet, selbst heisst die Oxydation oder Verbrennung. Der Sauerstoff ist ein Verbrennungsunterhalter, ein Zünder oder ein Combustor. Ausser diesem können von den Elementen noch das Verbrennen unterhalten: Chlor, Brom, Jod,

Schwefel, Phosphor, Arsen, Selen, Tellur. Alle übrigen Elemente sind combustible oder verbrennliche Körper. Der erste, welcher eine Erklärung der Verbrennungstheorie versuchte, war der Chemiker Stahl; seiner Theorie zufolge waren alle Körper zusammengesetzt aus einem Feuergeist, dem Phlogiston, das beim Verbrennen entwiche und Ursache der Verbrennung sei und einem Kalk, einer Erde und einer Säure, die nach dem Verflüchtigen des Phlogistons zurückblieben. Den Verbrennungsprocess, durch welchen der vermeintliche Feuergeist ausgetrieben wurde, nannte man das Dephlogisticiren. Lavoisier (guillotinirt am 8. Mai 1794 zu Paris) befreite die Chemie von dieser Hypothese. Noch vor der Entdeckung des Sauerstoffs durch Priestley und Scheele hatte er durch sorgfältige Versuche gefunden, dass ein verbrennender Körper aus der Luft etwas aufnehme und gerade um so viel schwerer werde, als er derselben entzieht. Nach der Entdeckung des Sauerstoffs erkannte er sogleich in demselben das Princip, welches die Verbrennung hervorruft, und begründete die antiphlogistische Chemie, die im Wesentlichen noch heute gilt.

Erscheinungen bei der Verbrennung.

Das Verbrennen geschieht, wie schon angegeben wurde, meistens unter Feuererscheinung, die indess bei verschiedenen Körpern auch eine ganz verschiedene ist. Während manche Substanzen die Eigenschaft haben, nur bei höherer Temperatur sich mit Sauerstoff verbinden zu können, entzünden sich manche schon bei gewöhnlicher Temperatur und werden dann Pyrophore oder Selbstzünder genannt. Höchst fein zertheiltes metallisches Eisen entzündet sich an der Luft und verbrennt zu Eisenoxydoxydul. Während gewisse Elemente nur unter Erglühen verbrennen wie Kohlenstoff (als gewöhnliche Kohle oder auch als Diamant), Magnesium, Aluminium, Eisen und andere Metalle, findet man bei Substanzen, die noch vor oder während des Verbrennens in den gasförmigen Zustand übergehen und dann mit vergrössertem Volumen, als Dampf oder Gas verbrennen, auch eine grössere Lichterscheinung, die man Flamme nennt.

Wärmeentwicklung beim Verbrennen.

Die Wärme, welche beim Verbrennen der verschiedenen Körper in Sauerstoff frei wird, ist je nach der Natur der verbrennenden Körper verschieden, so geben bei der Verbrennung an Wärmeeinheiten (oder Calorien) = W.-E.

Wasserstoff	34,462	W.-E.
Holzkohle	8,090	,,
Diamant	7,770	,,
Kohlenoxyd	2,403	,,
Sumpfgas CH_4	13,063	,,

Oelbildendes Gas C_2H_4	11,857	W.-E.
Aether	9,027	„
Alkohol	7,183	„
Terpentinöl	10,852	„
Schwefel	2,240	„
Wachs	10,496	„
Paraffin	10,500	„
Olivenöl	10,435	„
Talg	10,035	„

Die Flamme. Die Flamme erlangt ihre bekannte Form durch den Druck der sie umgebenden Luft, indem letztere als gasförmiger und durch die Wärme leichter gewordener Körper verdrängt, und zum Aufsteigen gezwungen wird. Bei verschiedenen Körpern und bei verschiedenen Temperaturen ist auch die Flamme verschieden gefärbt; Borsäure ertheilt z. B. der Alkoholflamme, nicht leuchtenden Gasflamme, der Knallgasflamme u. s. f., eine grüne, Thalliumsalze ebenfalls eine grüne, Strontiumsalze eine rothe, Lithiumsalze eine purpurrothe, Natriumsalze eine gelbe Färbung. Man erlangt dadurch oft ein gutes Mittel, an der Färbung der Flamme gewisse Substanzen zu unterscheiden und zu erkennen, obgleich in neuerer Zeit die Spectralanalyse. Spectralanalyse häufiger zum Erkennen der die Flamme färbenden Körper (Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Thallium, Indium, Lithium etc.) Anwendung findet. Zu dem Ende lässt man das Licht einer durch einen der genannten Körper gefärbten Flamme durch ein Glasprisma gehen und sammelt die austretenden Strahlen durch eine achromatische Linse, wodurch man ein Spectrum erhält, das sich durch charakteristisch gefärbte Lichtlinien auszeichnet, so ist das Rubidium gekennzeichnet durch zwei an bestimmten Stellen erscheinende rothe Linien, Caesium durch zwei neben einander auftretende blaue Linien. Um diese Erscheinungen besser beobachten zu können, benutzt man den sogenannten Spectralapparat (Spectroscop), dessen Beschreibung hier übergangen werden kann. Fortsetzung über Flammen. Das Leuchten der Flamme wird vermehrt, wenn man feste Körper in dieselbe fallen lässt, wie Asbest, Zinkoxyd u. s. w., ebenso wird die Flamme verstärkt, wenn man in dieselbe ein Stückchen Kalk oder einen Platindraht bringt. Bringt man ein grösseres Stück Metall in die Flamme, als sie im Glühen erhalten kann, so wird das Leuchten und die Verbrennung vermindert. Körper, die mit Flamme zu brennen fähig sind, können aber auch ohne Flamme brennen, wenn fortwährend so viel Wärme abgeleitet wird, dass nur die zur Unterhaltung des Verbrennungsprocesses auf bestimmten Punkten erforderliche übrig bleibt (Glühlampe).

Kerzenflamme. In einer **Kerzen-** oder **Oelflamme** kann man folgende Theile unterscheiden: 1) einen dunkeln, kegelförmigen Kern im Innern, mit seiner Basis unmittelbar über dem Docht, 2) am Dochte und an den Seiten desselben einen hellblauen Theil der Flamme, 3) einen sehr hellleuchtenden weissen Theil, welcher den dunkeln Kegel umgiebt und sich über ihn emporhebt und zuspitzt. Die Erklärung ist folgende: aus dem Fett, Wachs, Oel u. s. w. entwickeln sich in der Hitze brennbare Gase, welche besonders aus Kohlenwasserstoffgas bestehen; diese Gase verbrennen, sowie sie mit der Luft in Berührung kommen, an der Oberfläche. Das an dem unteren Theile der Flamme brennende Gas ist nicht so bedeutend erhitzt, daher die blaue Flamme an diesem Punkte. Weiter oben scheidet sich aus den Kohlenwasserstoffen im dunkeln inneren Flammenkegel Kohlenstoff aus, der weissglühend wird und den leuchtenden Theil der Flamme bildet. Die äussere Schicht der Flamme nennt man wohl auch die **Oxydationsflamme** und den inneren nicht leuchtenden Theil **Desoxydations-** oder **Reductionsflamme**. Bringt man in die Oxydationsflamme einen leicht oxydirbaren Körper, z. B. ein Stückchen Zinn, so wird sich dasselbe bald oxydiren, weil der Körper durch die Hitze der Flamme erhitzt und demselben aus der atmosphärischen Luft der erforderliche Sauerstoff dargeboten wird. Bringt man hingegen in den inneren Theil der Flamme ein leicht reducirbares Oxyd, wie Bleioxyd, so wird dasselbe bald metallisch werden, weil hier das Oxyd seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff oder an das Kohlenoxyd abgiebt.

Löthrohrflamme. Von der Kerzenflamme unterscheidet sich wesentlich die Löthrohrflamme. Das **Löthrohr** besteht im Wesentlichen aus einem mit Mundstück versehenen Rohr, einem kugelförmigen oder cylindrischen Behälter für die sich absetzende Feuchtigkeit, einem vom Hauptrohr rechtwinklig abgehenden Seitenrohr und einer auf dieses passenden Platinspitze mit feiner Oeffnung. Mit diesem Löthrohre bläst man in die Flamme einer Oel- oder Alkohollampe. Das Blasen geschieht nicht mit der Lunge, sondern mit den Wangenmuskeln. Während die Kerzenflamme aus den brennbaren Gasen besteht, die nur an der Peripherie brennen, ist dagegen die Löthrohrflamme ein Gemisch von brennbarem Gase und eingeblasener atmosphärischer Luft, welches auch im Innern der Flamme verbrennt. Der nicht brennende Theil ist auch im Innern der Flamme als ein dunkler Kern sichtbar. An der Spitze dieses Kegels ist die stärkste Hitze; hier ist also die Stelle, an welcher die Löthrohrflamme am

meisten als Oxydationsflamme zu wirken geeignet ist. Als Reductionsflamme dient auch hier der dunkle Theil der Flamme, eine bessere Reductionsflamme erhält man aber, wenn das Löthrohr mit seiner Oeffnung in der Spitze nicht tief in die Flamme eingesenkt, und dann das zu reducirende Oxyd auf die Kohle so gebracht wird, dass es von der Flamme gänzlich umschlossen wird. Seitdem die Bunsen'schen Gasbrenner fast in allen Laboratorien zu treffen sind, hält man die zu Löthrohrversuchen dienende Probe einfach in die mit atmosphärischer Luft gemischte Gasflamme. Die Substanz, mit welcher Versuche vor dem Löthrohre angestellt werden sollen, bringt man entweder auf Kohle, auf Platinblech oder auf Platindraht. Um die Bestandtheile einer Substanz vor dem Löthrohre kennen zu lernen, erhitzt man dieselbe in einer an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre, um flüchtige Substanzen, wie Wasser, Schwefel, Quecksilber, salpetrige Säure, Ammoniakverbindungen u. s. w. aufzufinden. Die meisten Metalloxyde erkennt man an den Färbungen, welche dieselben gewissen Gläsern ertheilen. Als Substanzen zu den Gläsern wendet man Phosphorsalz und Borax an. Das erste ist ein Doppelsalz, aus phosphorsaurem Natrium und phosphorsaurem Ammoniak bestehend. Indem man dasselbe auf dem Platindraht erhitzt und zu einer Perle schmilzt, geht das Ammoniak fort und es bleibt mit dem phosphorsauren Natrium freie Phosphorsäure zurück, welche in der Hitze viele Metalloxyde mit eigenthümlichen Färbungen aufzulösen vermag, so wird die Phosphorsalzperle durch Kupfer grün gefärbt, die grüne Färbung geht in der Reductionsflamme in eine rothe über. Chromverbindungen werden durch eine grüne Färbung, Kobaltverbindungen durch blaue Färbung erkannt, welche sowohl in der Oxydations- als auch in der Reductionsflamme unverändert bleiben. Borax ist zweifach-borsaures Natrium, welches ebenfalls bei starker Hitze durch Metalloxyde eine eigenthümliche Färbung annimmt, welche sich aber in den meisten Fällen von der Phosphorsalzperle unterscheidet. Einem geübten Löthrohrbläser ist es leicht, durch Anwendung der Phosphorsalz- und Boraxperle, fast alle Metalle und ihre Oxyde, mit Berücksichtigung der inneren und äusseren Flamme, von einander zu unterscheiden, so wird z. B. Wismuth beim Erhitzen auf der Kohle in der Oxydationsflamme an dem rothgelben Beschlag, Cadmium an dem braunen, Zink und Antimon an dem weissen Beschlag auf der Kohle erkannt. Die Kohle dient ferner, viele Metalloxyde zu reduciren und an den Eigenschaften der reducirten Metalle dieselben unterscheiden zu können; zu diesem

Zwecke mengt man das Metalloxyd mit Soda (wasserfreiem kohlensauren Natrium), und schmilzt das Gemenge in der Reductionsflamme. Nach dem Schmelzen reibt man die Masse in einem Achatmörser fein und schlemmt sie mit Wasser ab. Das Metall bleibt dann zurück und lässt sich leicht erkennen. Ein graues metallisches Pulver würde Eisen oder Kobalt andeuten. Kupfer würde in rothen Metallflitterchen zurückbleiben. Zinn und Blei würden als breitgedrückte Blättchen erscheinen u. s. w. Es ist zu bemerken, dass man die Probe auf demjenigen Theile der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, auf welchem die Jahresringe derselben auf der Kante stehen. — Das Platinblech dient, um gewisse Substanzen durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf Chrom und auf Mangan zu prüfen; durch Chrom nimmt die geschmolzene Masse eine gelbe, durch Mangan eine schöne grüne Färbung an. Wo das Löthrohr im Stiche lässt, lassen sich nach Bunsen's Methoden oft die kleinsten Spuren mancher neben einander auftretenden Stoffe noch mit Sicherheit erkennen. Man benutzt zur Flammenerzeugung einen Bunsen'schen Gasbrenner, an welchem man nur mittelst einer einfachen Vorrichtung den Luftzutritt regulirt. 5 Theile der Flamme werden für die Reactionen benutzt; die Flammenbasis für niedere Temperaturen, der Schmelzraum für die höchsten Temperaturen, ein oberer Oxydationsraum für nicht allzuhohe Temperaturen, ein unterer zur Oxydation der in Glasflüssen aufgelösten Oxyde, ein unterer Reductionsraum zu Reductionen auf Kohle und in Glasflüssen, ein oberer zur Reduction von Metallen, welche man in Gestalt von Beschlägen auffangen will. Behuf Prüfung der Stoffe für sich in höheren Temperaturen hinsichtlich ihrer Lichtemission, Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und Flammenfärbung bringt man sie an einem feinen Platindraht in die betreffenden Flammentheile. Reductionen bringt man (z. B. zur Erkennung von Schwefel, Selen, Phosphor etc.) in engen Glasröhren mit Natrium oder Magnesium oder in Kohlenstäbchen hervor, dadurch erhalten, dass man einen nicht verwitterten Krystall von kohlensaurem Natrium seitlich der Lampenflamme nähert, mit dem breiig gewordenen Theil ein gewöhnliches Schwefelhölzchen bis zu $^3/_4$ seiner Länge bestreicht und dieses langsam in der Flamme um seine Axe dreht, wobei sich um das verkohlte Holz eine Kruste von kohlensaurem Natrium bildet. An der Spitze dieses Stäbchens bringt man die mit einem Tropfen des schmelzenden Sodakrystalles auf der Hand zu einer breiigen Masse angerührte Probe erst in die schwache Oxydations-, dann in die Reductionsflamme und zerreibt demnächst

das reducirte Metall, mit dem Ende des Kohlenstäbchens abgekniffen, im Achatmörser. Ist das Metall flüchtig, so lässt man seinen Dampf, metallisch oder oxydirt, sich an einer über die Probe gehaltenen dünnwandigen, mit Wasser gefüllten, aussen glasirten Porzellanschale oder einer halb mit Wasser gefüllten Proberöhre condensiren. Auch verflüchtigt man die Substanz wohl auf einem in die Reductionsflamme gehaltenen Asbestfaden. Die Beschläge an der Porzellanschale oder Proberöhre behandelt man mit gewissen Reagentien.

Ozon.

Ozon. Der gewöhnliche Sauerstoff hat die zuerst 1840 von Schönbein in Basel wahrgenommene Eigenschaft, in verschiededenen Modificationen auftreten zu können, welche zu einander im chemischen Gegensatze stehen und bei ihrer Wirkung auf einander wieder zu gewöhnlichem indifferenten Sauerstoff zusammentreten. Das eine von den Spaltungsproducten des Sauerstoffes ist das Ozon (ozonisirter oder negativer Sauerstoff), das andere ist das Antozon (antozonisirter oder positiver Sauerstoff, von Meissner früher auch Atmizon genannt). Dieser Vorgang der Spaltung oder Zerlegung des Sauerstoffes in Ozon und Antozon und der Wiederherstellung des indifferenten Sauerstoffes aus den beiden entgegengesetzten Zuständen ist die chemische Polarisation und Depolarisation des Sauerstoffes genannt worden. Die Polarisation des Sauerstoffs findet statt durch strömende, so wie durch sich ausgleichende Elektricität, durch die Oxydation des Phosphors, des Terpentinöles, die Verbrennung des Wasserstoffes, des Aethers, die verzögerte Verbrennung organischer Substanzen überhaupt, bei vielen Oxydationsprocessen organischer Körper (so bei der Oxydation des Indigweiss zu Indigblau, der Pyrogallussäure zu Humuskörpern, in beiden Fällen bei Gegenwart von Alkali und Wasser). Spätere Arbeiten haben jedoch gezeigt, dass mit Sicherheit nur eine Ozonart angenommen werden darf.

Die Eigenschaften des Ozons sind nur unvollständig bekannt; es ist farblos, gasförmig, von eigenthümlichem Geruche (Ozon bewirkt beim Einathmen Husten, Engbrüstigkeit, Entzündung der Schleimhäute, unter Umständen auch Empfinden von Ekel, Würgen, ja selbst Erbrechen). Es hat ein spec. Gewicht von 1,65 und ein Molekulargewicht von 48, und scheidet Jod aus Jodkalium ab. Durch Erhitzen bis auf 300° geht das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff

über. Das Ozon wirkt bleichend und verwandelt viele Metalle in Oxyde.

Wasserstoff (H).

(Atomgewicht = 1; Molekulargewicht = 2; spec. Gewicht = 0,0692.)

Wasserstoff. Der Wasserstoff, Hydrium, oder das Hydrogengas (d. i. das Wasser erzeugende Gas) findet sich in grösster Vorkommen. Menge (11%) mit Sauerstoff verbunden im Wasser, in geringer Menge an Chlor und Schwefel gebunden als Salzsäure und Schwefelwasserstoff in vulkanischen Gegenden, in den Stein- und Braunkohlen, und ausserdem als Bestandtheil in den meisten thierischen und vegetabilischen Stoffen.

Eigenschaften des Wasserstoffes. Er bildet ein permanentes, geruch-, geschmack- und farbloses Gas, das 14,44 mal leichter, als die atmosphärische Luft, 15,96 mal leichter als Sauerstoff und 11163,4 mal leichter als Wasser ist, sehr stark das Licht bricht und sich im Wasser kaum auflöst. Es lässt sich entzünden und verbrennt an der atmosphärischen Luft oder im Sauerstoffgas mit blauer, wenig leuchtender Flamme zu Wasser. Mit fein zertheiltem Platin zusammengebracht, entzündet sich der Wasserstoff. Die Wasserstoffgasflamme wird leuchtend, wenn man in dieselbe einen Kreidecylinder bringt oder dieselbe gegen Platindrahtgewebe strömen lässt oder das Wasserstoffgas vor dem Entzünden durch flüssige und flüchtige Kohlenwasserstoffe (Benzol, Petroleum, Photogen) leitet und dadurch Gas carburirt. Ein Gemenge von gleichen Volumen Luft und Wasserstoff bildet das Knallgas oder die Knallluft, welche beim Annähern an einen brennenden Körper mit der grösstenHeftigkeit unter Lichtentwicklung detonirt, wobei sich Wasser bildet. Sauerstoff wirkt wie die atmosphärische Luft, nur weit heftiger. Strömt in das brennende Wasserstoffgas jene Menge Sauerstoffgas, die zur Wasserbildung erforderlich ist, so erzielt man die höchste Temperatur, die überhaupt auf chemischem Wege erzeugt werden kann; ein solches Gebläse (Knallgasgebläse, Hydro-Oxygen-Gebläse) findet zum Schmelzen und Löthen von Platin, Gold, Kupfer, Blei u. dergl. Anwendung. 1 Liter Wasserstoffgas wiegt 0,089 Gramm. Das Gewicht eines Liter Wasserstoffgas wird mit dem Namen Krith (nach Analogie der Gewichtsbenennung Gran von κριθή abgeleitet) bezeichnet. Die Volumengewichte anderer Gase in Krithen gelesen,

Fig. 24.



drücken die absoluten Gewichte von je 1 Liter des betreffenden Gases aus.

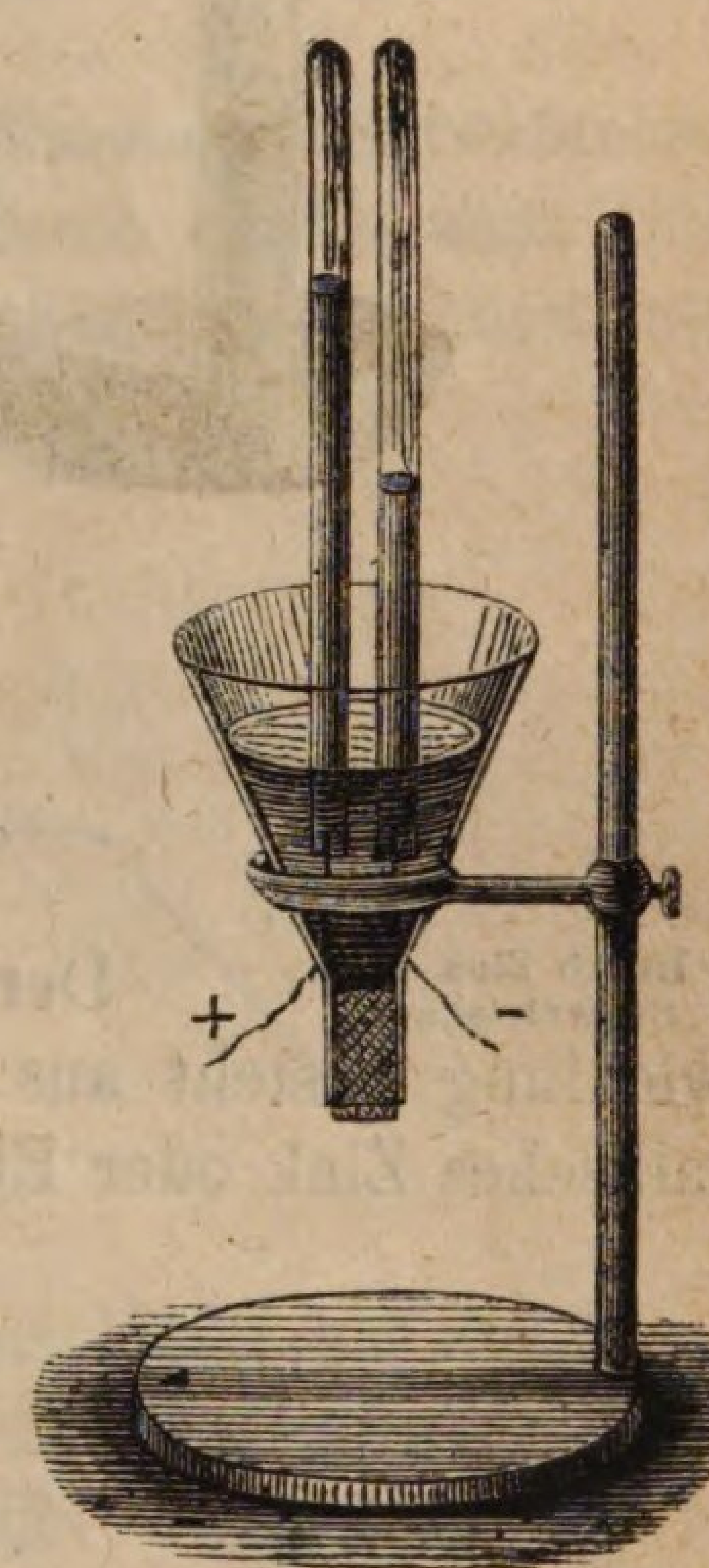
Chemische Harmonika.

Wenn man einen Strom von Wasserstoffgas anzündet und über die Flamme eine zweite Glasröhre hält (Fig. 24, S. 54), so bemerkt man bald, dass die Flamme sich verlängert und flackert, zu gleicher Zeit entsteht eine Reihe von Verpuffungen, welche so schnell auf einander folgen, dass dadurch ein ununterbrochener Ton hervorgebracht wird, dessen Höhe je nach der Grösse des Cylinders und je nachdem man den Cylinder tiefer oder höher hält, variirt. (Chemische Harmonika.)

Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor.

Der Wasserstoff verbindet sich direct mit Chlor, selbst in der Kälte, wenn man das Gemenge dem directen Sonnenlicht aussetzt; die Verbindung geht augenblicklich unter Explosion vor sich.

Fig. 25.



Wasserstofffeuerzeug.

Unter dem Einflusse des Platinschwammes entzündet sich der Wasserstoff. Der Platinschwamm ist fein zertheiltes metallisches Platin, das die Eigenschaft hat, eine grosse Menge Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu entziehen und in seinen Poren zu verdichten; leitet man auf diesen Platinschwamm einen Strom Wasserstoffgas, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff unter Mitwirkung des Platinschwammes als prädisponirenden Körpers, zu Wasser; diese Verbindung geht unter so grosser Wärmeentwickelung vor sich, dass das Platin ins Glühen kommt, und das darauf geleitete Wasserstoffgas sich entzündet. Auf den eben beschriebenen Vorgang gründet sich das Döbereiner'sche Wasserstoff- oder Platinfeuerzeug.

Darstellungsart des Wasserstoffs.

Man stellt den Wasserstoff aus dem Wasser dar.

Durch Elektrolyse.

Dies kann entweder geschehen, indem man das Wasser durch die galvanische Säule oder durch irgend einen anderen Apparat, vermittelst dessen strömende Elektricität erzeugt wird, zersetzt. Zu dem Ende wird Wasser durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuert und in den Trichter des bekannten Wasserzersetzungsapparates (Fig. 25) gebracht. Verbindet man die beiden Drähte mit den beiden Polen des galvanischen Apparates, so wird das Wasser in

seine Bestandtheile zersetzt, so dass zwei Volumina Wasserstoff an der Kathode und ein Volumen Sauerstoff an der Anode auftreten.

Durch Natrium. Um mit Hülfe von Natrium den Wasserstoff aus dem Wasser abzuscheiden, bringt man (Fig. 26) in eine mit Wasser angefüllte Glasglocke ein kleines Stück Natrium. Das im Wasser aufsteigende Natrium wird sogleich zu Natriumoxyd (Natriumhydroxyd) oxydirt, das sich in Wasser löst, während sich die Glasglocke zum Theil mit Wasserstoffgas anfüllt ($2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$).

Fig. 26.

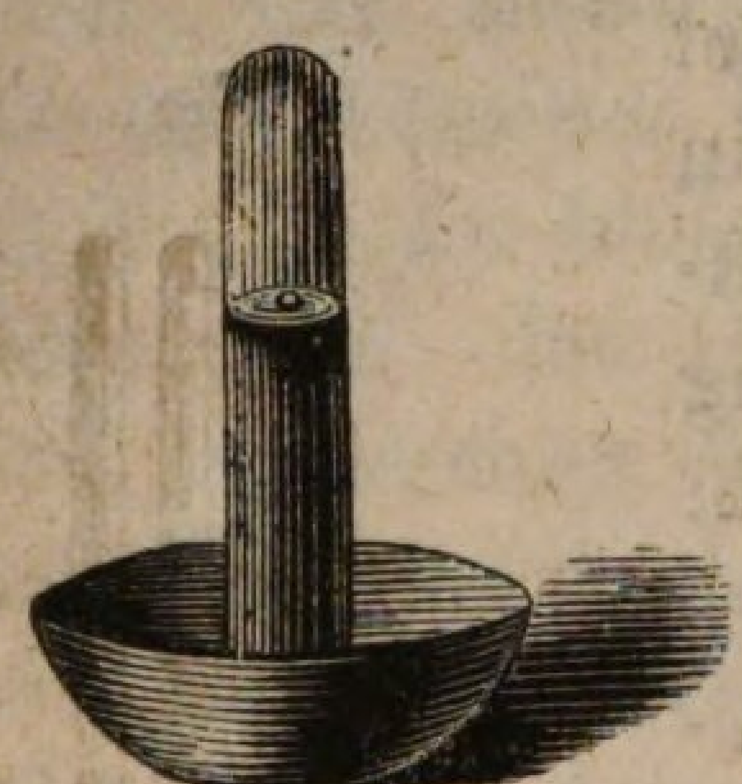
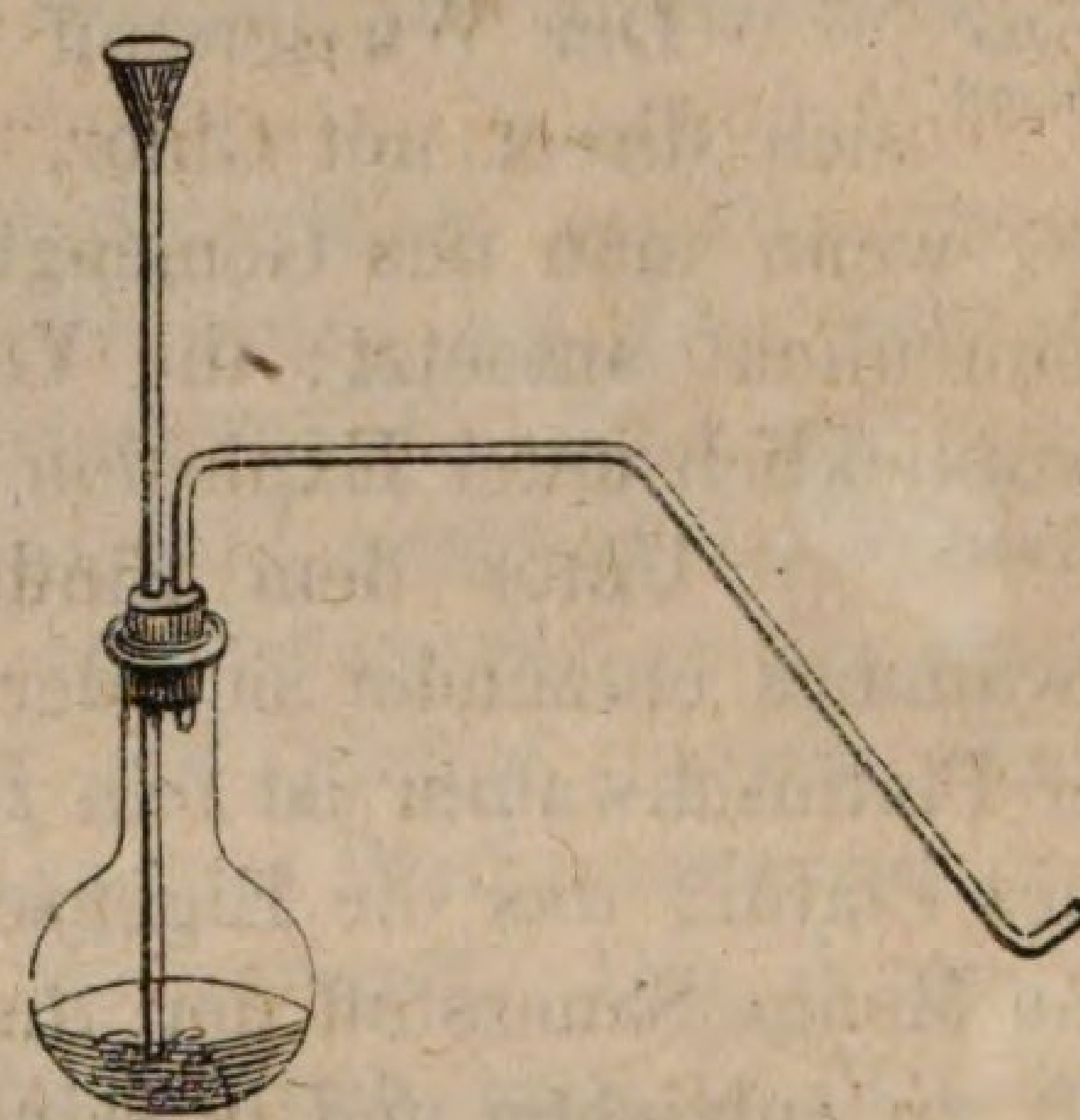
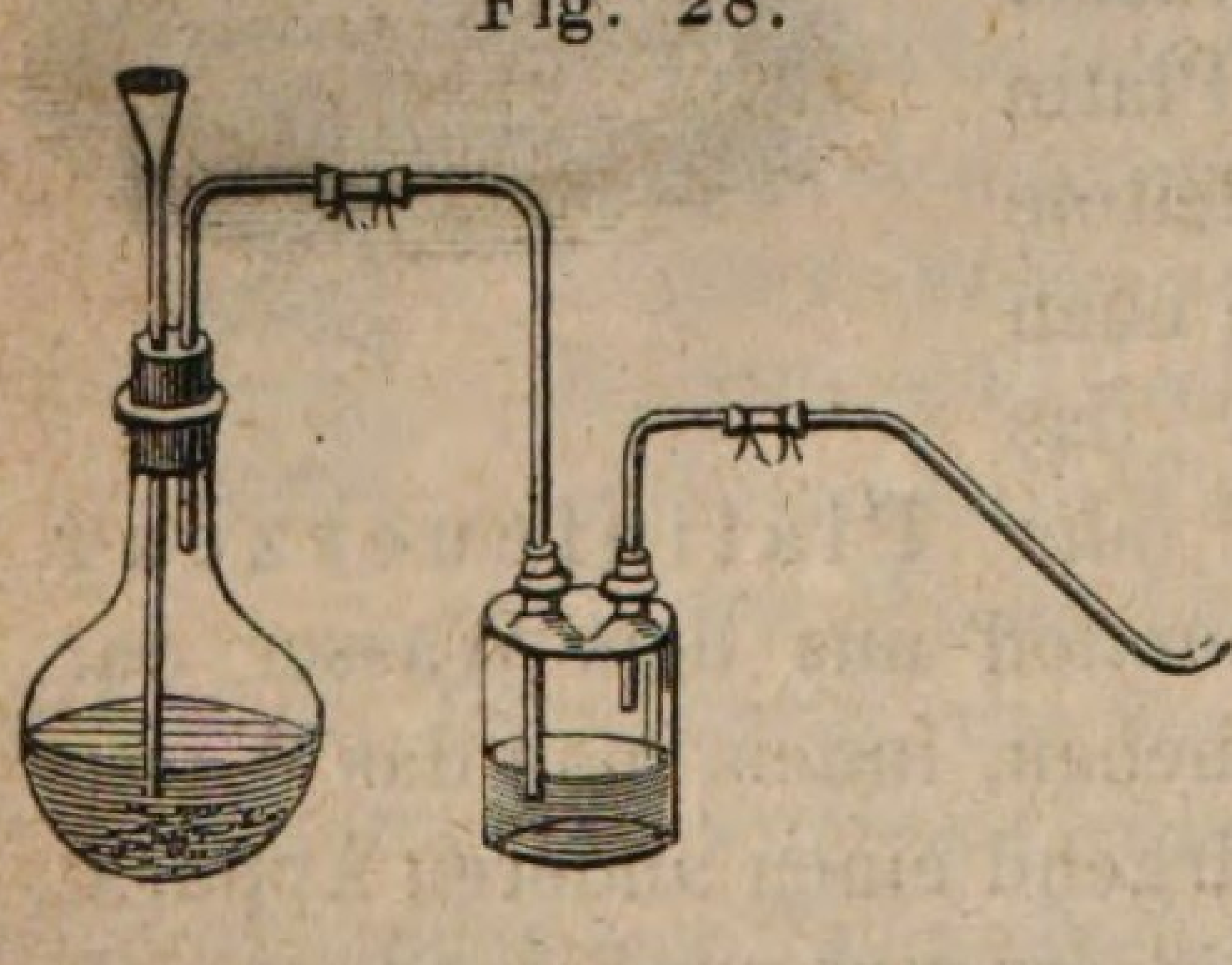


Fig. 27.



Durch Zink und Schwefelsäure. Der gebräuchlichste Apparat zur Wasserstoffentwicklung besteht aus einem Kolben (Fig. 27), in welchen man metallisches Zink oder Eisenstücke, Nägel u. s. w. bringt, die Flasche vermitttelst des Korkes luftdicht verschliesst und durch die Trichterröhre verdünnnte Schwefelsäure oder Salzsäure darauf giesst. Es beginnen sich sogleich Glasblasen in grosser Menge zu entwickeln. Wenn der Apparat einige Minuten lang im Gang ist, fängt man eine kleine Menge desselben in der pneumatischen Wanne in einem Probirgläschen auf, und versucht das Gas durch Anzünden auf seine Reinheit; brennt es ruhig ohne Explosion, so ist das Gas rein, explodirt es hingegen, wenn auch noch so schwach, so enthält es noch atmosphärische Luft und deshalb Knallgas beigemengt, und kann nicht benutzt werden. Es kann die genaue

Fig. 28.



Befolgung dieser Vorsichtsmaassregel nicht genug anempfohlen werden. Kommt es darauf an, das Gas von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff befreit zu erhalten, so leitet man es durch eine Waschflasche (Fig. 28), die Kalilauge oder Kalkmilch enthält; beabsichtigt man hingegen, das Gas nur zu trocknen, so bringt man in die Waschflasche englische Schwefelsäure. Der bei der genannten Darstellung des Wasserstoffgases stattfindende Process wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

oder

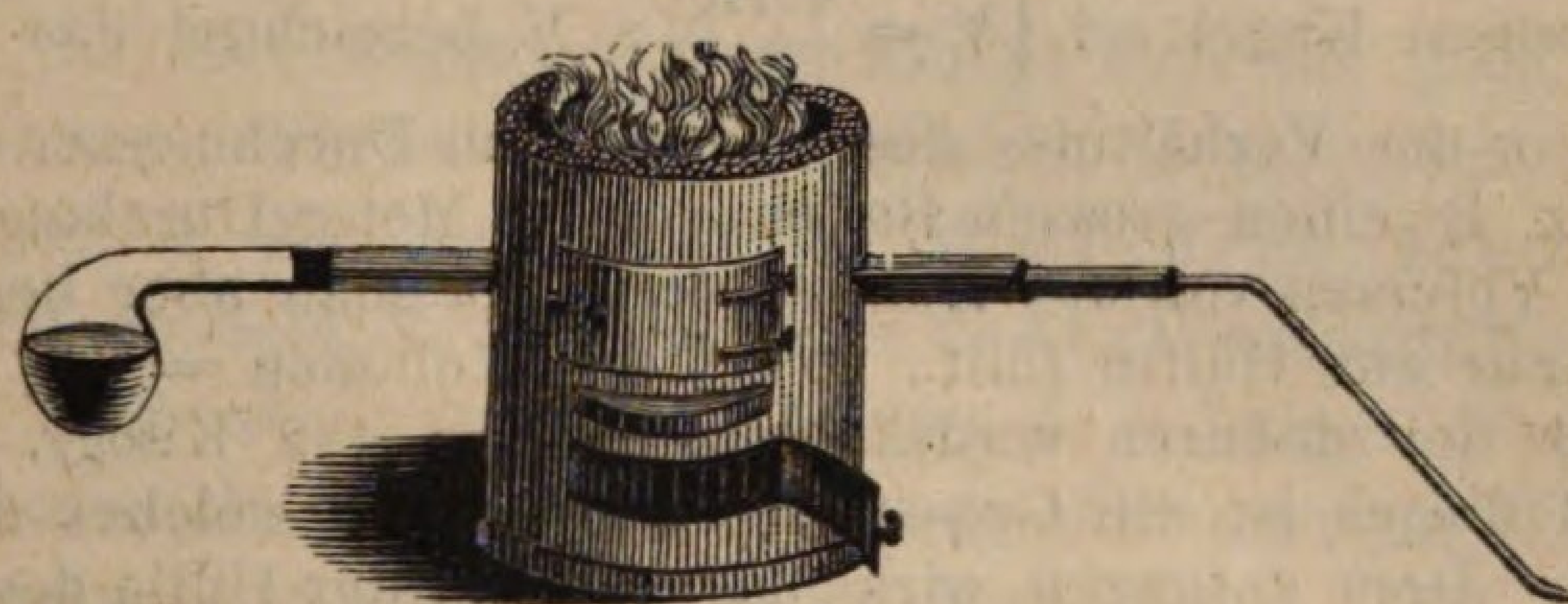
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

(1 Kilogr. Eisen gilt nach diesem Verfahren ungefähr 50 Gramm oder 500 — 520 Liter Wasserstoffgas.)

Entwickelung von Wasserstoffgas durch glühendes Eisen.

Ein anderes Verfahren der Wasserstoffentwickelung besteht darin, Wasserdämpfe durch ein bis zum Rothglühen erhitztes eisernes Rohr zu leiten (Fig. 29), in welchem sich

Fig. 29.



zusammengewickelter Eisendraht befindet. Das Eisen hat die Eigenschaft, in der Rothglühhitze das Wasser in der Weise zu zersetzen, dass sich Wasserstoff entwickelt, während der Sauerstoff sich mit dem Eisen zu Eisenoxydoxydul verbindet:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

Andere Methoden der Wasserstoffgasdarstellung.

Man kann Wasserstoffgas ferner darstellen, indem man über glühende Kohlen oder über erhitztes Schwefelbarium Wasserdämpfe leitet. Im ersteren Falle bildet sich zuerst Kohlenoxydgas ($C_2 + 2\,H_2O = C_2O_2 + 2\,H_2$), welches mit weiterem Wasserdampf zu Kohlensäure, die man durch Kalkmilch entfernt, und Wasserstoff umsetzt ($C_2O_2 + 2\,H_2O = 2\,CO_2 + 2\,H_2$). Im zweiten Falle bildet sich schwefelsaures Barium und Wasserstoffgas ($BaS + 4\,H_2O = BaSO_4 + 4\,H_2$).

Führt man Kohlenwasserstoffgase (Sumpfgas, ölbildendes Gas),

oder die Dämpfe von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Petroleum durch ein bis zum angehenden Weissglühen erhitztes Rohr, so entsteht unter Kohleabscheidung Wasserstoffgas (mehr oder weniger noch mit Kohlenwasserstoffgas gemengt).

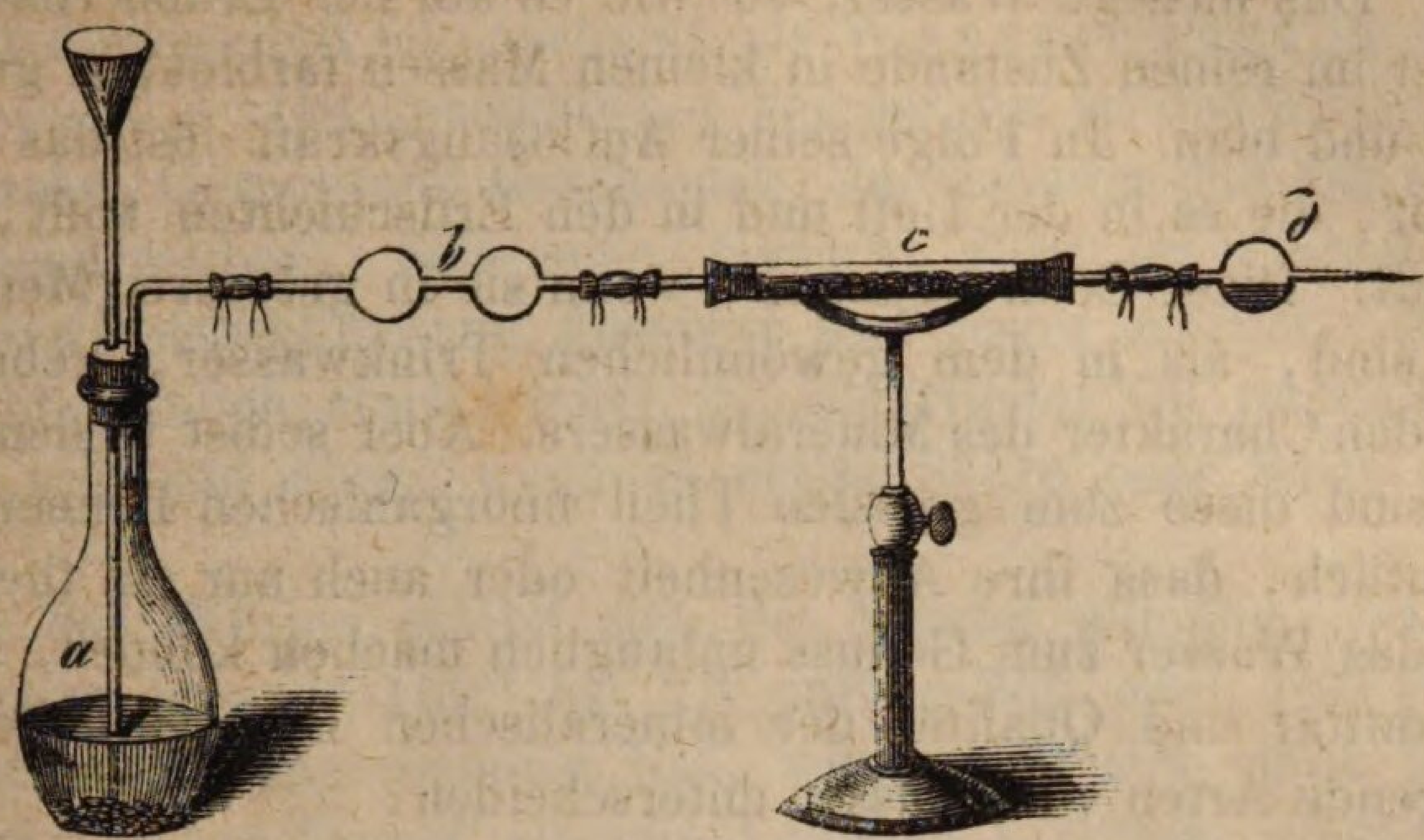
Luftballon. Seines geringen specifischen Gewichtes wegen, es ist bekanntlich der leichteste aller Körper, wird das Wasserstoffgas zum Füllen der Luftballons angewendet. Zu kleinen Versuchen wendet man entweder Seifenblasen oder Blasen einer Mischung von Colophonium und Leinöl, oder kleine Luftballons von Goldschlägerhäutchen, oder am besten kleine Ballons von Collodium an; letztere verfertigt man sich einfach dadurch, dass man in einen Glasballon etwas Collodium (eine Lösung von Schiessbaumwolle in Aether) giesst, dasselbe in dem Ballon hin- und herschwenkt, damit alle Wände desselben gleichmässig überzogen werden, durch öftere Erneuerung der Luft vermittelst eines Blasebalges die Schicht trocknet, und dann den fertigen Ballon von den Glaswänden vorsichtig loslöst.

Beim Füllen eines grösseren Luftballons hat man die Belastung desselben zu berechnen, wobei man von der Voraussetzung ausgeht, dass der Ballon eine vollkommene Kugel sei $\left(V = \frac{4\pi R^3}{3}\right.$; V bezeichnet das Volumen, R den Radius, π das Verhältniss des Kreises zum Durchmesser = 3,14159). Hätte man z. B. einen grossen Ballon von 11 Meter Durchmesser, so hat derselbe ein Volumen von 696 Kubikmetern; da man aber bei der Abfahrt den Ballon nur zur Hälfte füllt, so ist das Volumen = 348 Kubikmeter. Das Gewicht der dadurch verdrängten Luft ist 452 Kilogr. (1,3 Kilogr. $\times$ 348) und dieses ist die Grösse des Auftriebes, welches den Ballon zu heben sucht. Dem entgegen wirkt das Gewicht der Hülle des Ballons und des darin eingeschlossenen Wasserstoffgases; ersteres beträgt 150 Kilogr., letzteres 32 Kilogr. (452 . $^1/_{14}$ = 32). Man hat daher von 452 Kilogr. 182 abzuziehen und es bleibt daher für das Aufsteigen eine Kraft von 270 Kilogr. Hierzu genügt aber eine Kraft von 5 Kilogr., folglich kann der Ballon noch eine Last von 265 Kilogr. mit sich in die Höhe nehmen.

Reduction vermittelst Wasserstoffgas. Ein Metalloxyd des Sauerstoffs berauben, so dass das Metall oder eine niedrigere Oxydationsstufe zurückbleibt, heisst Reduciren oder Desoxydiren. Es giebt sehr viele solcher Reductionsmittel; eines der bei chemischen Versuchen sehr häufig angewendeten besteht in der Reduction mittelst Wasserstoff; zu diesem Zweck wird das zu reducirende Metalloxyd in einer Glaskugel *d* (Fig. 30) ausgebreitet, dieselbe erhitzt und über das erhitzte Metalloxyd getrocknetes Wasserstoffgas geleitet. Das Metall bleibt in feinzertheilter Gestalt in der Röhre zurück. Diese Reductionsmethode findet Anwendung bei der Desoxydation des Kupfer- und Eisenoxyds, sowie zu der Reduction mehrerer Oxyde zu niedrigeren Oxydations-

stufen. Dieser Versuch lehrt uns zugleich auf synthetischem Wege die Zusammensetzung des Wassers kennen. Bei Anwendung von

Fig. 30.



Kupferoxyd bildet sich metallisches Kupfer und Wasser ($CuO + H_2 = H_2O + Cu$).

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich in dem Verhältniss 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zu Wasserstoffoxyd oder Wasser, und in dem Verhältniss von 2 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd. Ausser dem Wasser und dem Wasserstoffsuperoxyd nimmt noch die mit dem Wasserstoffsuperoxyd polymere Atomgruppe, das Hydroxyl OH an. Diese Atomgruppe ist nicht isolirbar und einwerthig (monovalent). Sie ist der Rest von H_2O nach Abtrennung eines Wasserstoffatomes. Die Körper, die man früher Oxydhydrat nannte, werden gegenwärtig als Verbindungen von Metallen mit Hydroxyl betrachtet, so ist das Kalihydrat Kaliumhydroxyd K(OH), das Barythydrat Bariumhydroxyd $Ba(OH)_2$, Thonerdehydrat Aluminiumhydroxyd $Al_2(OH)_6$ u. s. w. In der organischen Chemie werden wir noch häufig auf den Hydroxyl zurückzukommen Gelegenheit haben. —

Das Wasser.

(H_2O oder $H(OH) = 18$).

Wasser.

Das Wasser findet sich in der Natur im festen Zustande in der Nähe der Pole, in den höchsten Thälern der Hochgebirge, wo es den Firn und die Gletscher bildet, und in chemischer

Vorkommen. Verbindung in vielen Mineralien und Salzen; im flüssigen Zustande bildet es das Meer, die Flüsse, Quellen u. s. w. Das Wasser ist ferner ein wesentlicher Bestandtheil der organischen Gebilde. Das flüssige Wasser, so wie es auf der Erdoberfläche sich findet, ist im reinen Zustande in kleinen Massen farblos, in grösseren oft grün und blau. In Folge seiner Auflösungskraft löst das Wasser Stoffe auf, die es in der Luft und in den Erdschichten trifft, die es durchläuft. Diese Beimengungen, wenn sie in grösserer Menge vorhanden sind, als in dem gewöhnlichen Trinkwasser, geben dem Wasser den Charakter des Mineralwassers. Aber selbst in dem Trinkwasser sind diese zum grössten Theil unorganischen Beimengungen so wesentlich, dass ihre Abwesenheit oder auch nur ein theilweiser Mangel das Wasser zum Genuss untauglich machen können. Je nach der Quantität und Qualität der mineralischen Bestandtheile lassen sich folgende Arten von Wasser unterscheiden:

1) Weiches Wasser ohne fremde Beimengungen, z. B. Regenwasser, Gletschereis.

2) Hartes Wasser mit kleinen Mengen von Kohlensäure, kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium, zersetzt Seife und bildet den grösseren Theil der Brunnen- und Trinkwasser, der Quellen, Bäche und Flüsse.

3) Sauerwasser oder Säuerlinge sind entweder Natronsäuerlinge, welche wie die Mineralwässer von Selters, Geilnau und Pyrmont kohlensaures Natrium und überschüssige Kohlensäure, oder Eisen- oder Stahlwässer, die wie das Wasser von Spaa (Pouhonquelle) und von Pyrmont wesentlich kohlensaures Eisen und Kohlensäure im Ueberschuss enthalten.

4) Bitterwasser enthalten vorwaltend schwefelsaures Magnesium (Bittersalz), Chlormagnesium und schwefelsaures Natrium, so das Wasser von Saidschütz, Püllna und Sedlitz (das Friedrichshaller und Kissinger Bitterwasser sind keine natürlichen Wässer, sondern verdünnte chlormagnesiumhaltige Mutterlaugen der Salinen).

5) Kochsalzwasser. Ausser den eigentlichen Soolen, die zur Kochsalzgewinnung dienen, gehören hierher auch noch viele andere, an anderen Salzen sowie an Kohlensäure reiche Quellen, z. B. die von Kissingen (Rakoczi und Pandur), Homburg und Rehme.

6) Schwefelwasser reihen sich den Säuerlingen und denjenigen Wässern an, welche wesentlich schwefelsaure Salze enthalten; sie sind durch einen Gehalt an Schwefelwasserstoff charakterisirt, welcher ihnen einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack ertheilt.

Beispiele die Wässer von Aachen, Burtscheid, Nenndorf, Weilbach u. s. w.

Das Wasser findet sich auch gasförmig als Dampf und tropfbar-flüssig und fein zertheilt als Wasserdunst in der Luft.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Wasser flüssig, ohne Farbe, Geruch und Geschmack, durchsichtig und nur schwierig zusammendrückbar. Sein spec. Gewicht dient als Einheit bei der spec. Gewichtsbestimmung flüssiger und fester Körper. Es bricht das Licht ziemlich stark, leitet die Elektricität im reinen Zustande wenig, sehr gut aber, wenn es etwas Säure oder Salze aufgelöst enthält.

In der Wärme erhitzt sich das Wasser allmälig, bis es eine Temperatur von + 100° bei 28 pariser Zoll oder 760 Millimeter Barometerstand angenommen hat, verwandelt sich dann in Dampf und siedet. Als Dampf ist sein Volumen 1700mal grösser als im flüssigen Zustande; in Dampfform erscheint es als farbloses Gas. Bei stärkerem Luftdruck als dem einer Atmosphäre (siehe Luft) siedet es erst über 100°;

Wasserdampf	von	119,2°	Temperatur	entspricht	1,9	Atmosphären
,,	,,	122	,,	,,	2,0	,,
,,	,,	125,5	,,	,,	2,3	,,
,,	,,	129	,,	,,	2,5	,,
,,	,,	135,1	,,	,,	3,0	,,
,,	,,	138,6	,,	,,	3,4	,,
,,	,,	142,2	,,	,,	3,75	,,
,,	,,	144,3	,,	,,	4,01	,,
,,	,,	150,2	,,	,,	4,69	,,
,,	,,	155,1	,,	,,	5,33	,,

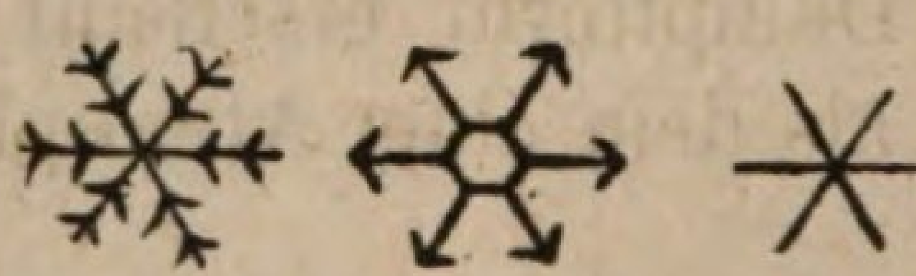
bei schwächerem Luftdruck, wie auf hohen Bergen oder unter dem Recipienten einer Luftpumpe oder in der Vacuumpfanne der Zuckerfabriken siedet es weit unter + 100°. Der Siedepunkt des Wassers kann durch Auflösen von Salzen erhöht werden, es geschieht dies z. B. durch Chlorcalcium und Chlorzink.

Das Wasser dient als Lösungsmittel sehr vieler Körper, seine auflösende Kraft kann durch Erhöhung des Siedepunktes bedeutend vermehrt werden; man bedient sich dieser Eigenschaft z. B. beim Ausziehen des Leimes oder der Gallerte aus den Knochen (Papin's Digestor). Der Wasserdampf hat zahlreiche Anwendung gefunden, eine der wichtigsten ist die als bewegende Kraft (Motor). Im überhitzten Zustande findet er ferner Anwendung beim Räuchern, in der Spiritusbereitung zum Destilliren, in der Bereitung der Fettsäuren durch Dampfdestillation, in der Extraction gewisser Pflanzenfarbstoffe u. s. w.

Gefrieren des Wassers.

Bekanntlich werden durch Wärme alle Körper ausgedehnt und durch Kälte zusammengezogen. Dies geschieht auch mit dem Wasser, wenn man die Temperatur desselben bis auf $+ 4^0$ erniedrigt; bei diesem Punkte hat es daher seine grösste Dichte; fährt man aber fort, die Temperatur zu erniedrigen, so dehnt sich das Wasser aus, bis es endlich bei 0^0 fest wird und gefriert. Diese Volumenvergrösserung ist der Grund, warum Eis (mit dem spec. Gewicht 0,916) auf dem Wasser schwimmt. Unter den gewöhnlichen Bedingungen wird das Wasser bei 0^0 fest, bei absoluter Ruhe kann es aber selbst bei weit niedrigerer Temperatur flüssig bleiben. Die Krystallform des Eises ist hexagonal; als Schnee erscheint das Eis in sehr regelmässigen Figuren, von denen einige (Fig. 31) abgebildet sind, die Gestalten der-

Fig. 31.



selben lassen sich auf einen regelmässigen sechsseitigen Stern zurückführen. Die Eisbildung hat man angewendet zur Verbesserung des Weines, weil dadurch die wässrigen Theile als Eis entfernt werden, ferner zur Verstärkung des Essigs. Von der niederen Temperatur macht man behufs der Umsetzung der Bestandtheile gewisser Salze Gebrauch, so z. B. zum Zwecke der Ausscheidung des Glaubersalzes bei der Verarbeitung der Mutterlauge der Salinen (wobei eine Umsetzung von NaCl und $MgSO_4$ stattfindet).

Künstliche Eisbildung.

Künstliche Eisbildung wird im Kleinen wie im Grossen ausgeführt. Im Kleinen benutzt man die Eigenschaft jedes leicht löslichen krystallisirten Salzes, bei seiner Lösung in Wasser Temperaturerniedrigung hervorzubringen. Auch Mischungen von Salzen mit Säuren (z. B. schwefelsaures Natrium und Salzsäure) lassen sich als Frost- oder Kältemischungen anwenden. Im Grossen behufs der Eisfabrikation erzeugt man die nöthige Kälte entweder durch Verdampfung von Aether, oder zweckmässiger durch Austreibung des Ammoniakgases aus seiner wässrigen Lösung durch eine Saugpumpe, oder endlich durch Einströmenlassen von abgekühlter comprimirter Luft in Wasser.

Das Wichtigste über das Thermometer.

Um durch den Grad der Ausdehnung eines bestimmten Körpers den Grad der Wärme zu messen, bedient man sich

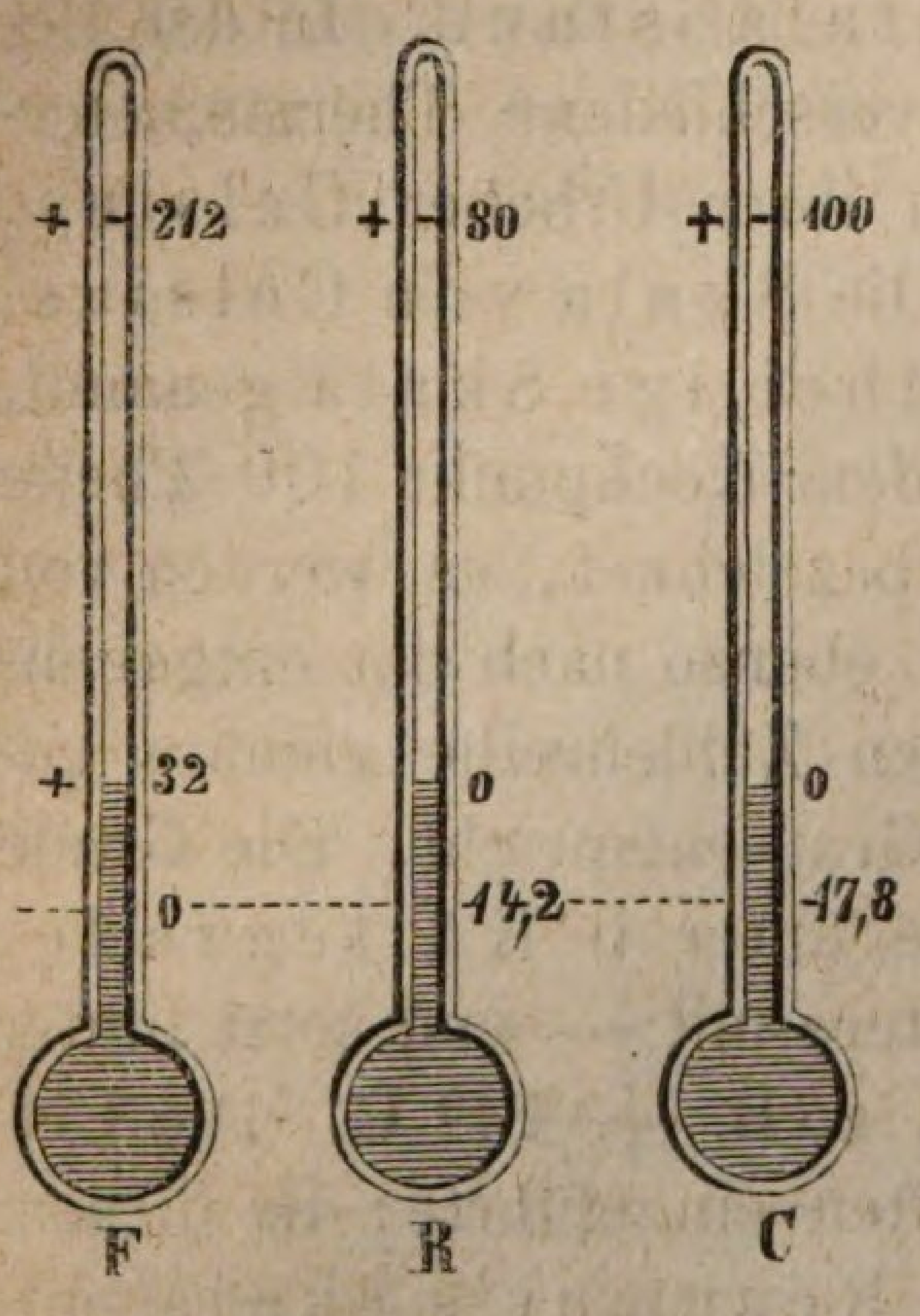
des bekannten Instrumentes, des Thermometers. Es giebt Quecksilber- und Weingeistthermometer, letztere eignen sich zum Messen sehr niedriger Temperaturen, bei welchen das Quecksilber, nicht aber der Weingeist fest wird. Die Construction des Thermometers gehört der Physik an. Zur sicheren Beobachtung des Standes der Flüssigkeit in der Röhre muss dieselbe mit einer Skala versehen sein. Auf der Skala bringt man zwei fixe Punkte an, welche man in eine festgesetzte Anzahl gleicher Theile theilt. Diese fixen Punkte erhält man durch Bestimmung der Temperatur des schmelzenden Eises und der Temperatur des siedenden Wassers. Diese Punkte heissen der Eis- oder Gefrierpunkt und der Siede- oder Kochpunkt der Thermometerskala. Der Raum zwischen beiden heisst der Fundamentalabstand. In der Bezeichnung und Anordnung sind drei verschiedene Thermometerskalen in Gebrauch, welche die Namen ihrer Urheber Celsius, Réaumur und Fahrenheit führen. Die Skala von Celsius, auch die Centesimal- oder hunderttheilige Skala genannt, enthält zwischen dem Gefrierpunkt und dem Kochpunkt 100 Theile (Grade). Der Gefrierpunkt ist mit 0 bezeichnet, es werden von ihm aus gegen den Siedepunkt hin und ebenso nach der entgegengesetzten Seite, die Grade der natürlichen Zahlenreihe gemäss gezählt, so dass dem Siedepunkt der 100 Grad entspricht. Die Grade über 0 nennt man Wärmegrade, die unter 0 Kältegrade, erstere bezeichnet man auch mit +, letztere mit — und setzt hinter die Zahl, welche die Grade angiebt, C., z. B. + 14° C. Die Celsius'sche Skala ist die in den Wissenschaften eingeführte; in diesem Buche sind stets die C.-grade angeführt. Réaumur's Skala enthält zwischen dem Gefrier- und Siedepunkte 80 gleiche Grade, sie hat sonst dieselbe Einrichtung wie die vorhergehende, ihr Zeichen ist R. In Fahrenheit's Skala sind zwischen dem Gefrier- und dem Siedepunkte 180° angenommen, der Nullpunkt steht um 32° tiefer als der Gefrierpunkt, so dass dieser die Zahl 32, der Siedepunkt aber die Zahl 212° führt. Das Zeichen dieser Skala ist F. Die beigefügte Abbildung der drei Skalen (Fig. 32, S. 64) mag zur Verdeutlichung dienen.

Fortsetzung über das Wasser. Wasser löst atmosphärische Luft und eine grosse Anzahl von Gasen auf. Die Löslichkeit eines Gases in Wasser ist um so grösser, je niedriger die Temperatur und je stärker der Druck ist, den der nicht gelöste Theil des Gases auf das Wasser ausübt. Von den Nichtmetallen lösen sich Chlor, Brom und Jod auf; Kohle

zersetzt es bei höherer Temperatur. Die Metalle äussern auf das Wasser eine sehr verschiedene Einwirkung, einige derselben zersetzen das Wasser schon in der Kälte, andere erst bei gesteigerter Temperatur. Fast alle Säuren lösen sich ferner in Wasser und diese Lösungen reagiren sauer. Es lässt sich annehmen, dass bei der Auflösung einer Säure in Wasser eine wirkliche Verbindung zwischen Säure und einem Theile des Wassers stattfindet, bei welcher sich dieses Wasser durchaus als Base verhält.

Basen werden nur in geringer Anzahl vom Wasser gelöst, einige bilden mit dem Wasser wirkliche Verbindungen, in welchen man das Wasser als Säure betrachten kann. Verbindungen des Wassers mit Basen und Säuren in bestimmten Mischungsverhältnissen nannte man früher Hydrate, gegenwärtig betrachtet man sie (vergl. S. 59) als Verbindungen von Metallen oder Nichtmetallen mit Hydroxyl.

Fig. 32.



Das Wasser in chemischer Beziehung.

Das nur lose gebundene, bei 100° zu entfernende Wasser in krystallisirten Salzen nennt man Krystallwasser.

Verwittern und Zerfliessen.

Viele Krystalle mit grossem Wassergehalt (als Krystallwasser) haben die Eigenschaft, einen Theil dieses Wassers an trockener Luft zu verlieren und zu einem weissen Pulver zu zerfallen. Man nennt dieses Zerfallen Verwittern; es geschieht beim Glaubersalz, bei der Soda u. s. w. Andere Salze, welche zum Wasserdampfe der Luft grosse Verwandtschaft besitzen, ziehen denselben an und werden feucht, man sagt dann, sie zerfliessen, wie z. B. Potasche, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink u. s. w.

Destillation des Wassers.

Reines Wasser erhält man durch Destillation. Diese Operation gründet sich darauf, dass das reine Wasser flüchtig ist, während die dasselbe verunreinigenden Substanzen nicht flüchtig sind. Die Reinheit des destillirten Wassers erkennt man daran, dass dasselbe mit essigsaurem Blei, Chlorbarium oder salpetersaurem Silber nicht getrübt wird.

Zusammensetzung des Wassers. Das Wasser besteht aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff H_2O oder einer Verbindung von 1 At. Wasserstoff mit 1 Molek. Hydroxyl H(OH). In 100 Theilen besteht es aus:

11,095 Th. Wasserstoff,

88,905 Th. Sauerstoff.

Zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wassers gelangt man durch Analyse, d. h. durch Zersetzen desselben mittelst strömender Elektricität, sowie durch Synthesis, indem man Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in ein Eudiometer (eine starke graduirte Röhre, durch deren oberen Theil zwei Drähte luftdicht eingekittet sind, welche sich im Innern der Röhre nahe einander gegenüber stehen) bringt, und durch den elektrischen Funken entzündet, oder Wasserstoff in Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft verbrennt oder dadurch, dass man Kupferoxyd in der Hitze mit Wasserstoffgas behandelt, wobei der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxydes zu Wasser verbindet, während das Kupfer reducirt wird.

Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2).

Wasserstoffsuperoxyd. Das Wasserstoffsuperoxyd, auch Hydrogenbioxyd oder oxydirtes Wasser genannt, entsteht in allen Fällen, in welchen Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser ozonisirt wird. Man erhält diese Verbindung, wenn man Bariumsuperoxyd (BaO_2) mit Schwefelsäure und Wasser zusammenbringt, es bildet sich hierbei schwefelsaures Barium, während der freigewordene Sauerstoff des Bariumsuperoxydes sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet, denn:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

$$BaO, \Theta + SO_3, HO = BaO, SO_3 + HO, \Theta$$

Anstatt der Schwefelsäure lässt sich auch Salzsäure oder Kohlensäure anwenden.

Das Wasserstoffsuperoxyd erscheint als eine farblose ölartige Flüssigkeit von 1,45 spec. Gewicht, welche die Haut bleicht und angreift, die Farbstoffe zerstört, zusammenziehend schmeckt und eigenthümlich riecht, bei — 30° noch nicht erstarrt, bei + 20° aber schon in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Diese Verbindung ist leicht zersetzbar, gewisse Oxyde, z. B. Bleisuperoxyd, zersetzen sie durch Explosion; dasselbe geschieht mit den Oxyden der edlen Metalle, wie z. B. dem Silber- und Goldoxyd, es findet hierbei das Eigenthümliche

statt, dass auch die Oxyde zersetzt werden, Sauerstoff entweicht und Metall zurückbleibt ($Ag_2O + H_2O_2 = H_2O + Ag_2 + 2\,O$). Einige Erden, wie Kalk, Strontian, sowie einige Oxyde, wie Wismuth- und Kupferoxyd, werden durch dasselbe in Superoxyde verwandelt. Wasserstoffsuperoxyd reducirt Uebermangansäure und Chromsäure unter Freiwerden von Sauerstoffgas. Die einzige technische Anwendung dieser Verbindung ist die, dass man mit derselben schwarzgewordene Oelgemälde wieder hergestellt hat; da die schwarze Farbe hauptsächlich von Schwefelblei, aus dem Bleiweiss entstanden, herrührt, so verschwindet die Schwärzung dadurch, dass durch das Wasserstoffsuperoxyd das Schwefelblei zu schwefelsaurem Blei oxydirt und in eine weisse Verbindung verwandelt wird. Als Bleichmittel für Leinwand, Baumwolle und dgl. hat es sich nicht bewährt.

Die empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffsuperoxyd sind: 1) ein Gemenge von Jodkaliumkleister und Eisenoxydullösung, das durch H_2O_2 im verdünntesten Zustande gebläut wird; 2) ein Gemisch von Ferridcyankalium und Eisenoxydlösung, aus welchem H_2O_2 Berlinerblau fällt; 3) die rothe Lösung von übermangansaurem Kalium wird durch H_2O_2 entfärbt; 4) Chromsäurelösung wird durch H_2O_2 anfänglich gebläut, dann aber unter Sauerstoffentwicklung entfärbt; 5) Silberoxyd bildet mit H_2O_2 metallisches Silber und Sauerstoff. Das Wasserstoffsuperoxyd lässt sich als eine Verbindung von zwei Molekülen Hydroxyl ($HO\,.\,OH = H_2O_2$) betrachten.

Kohlenstoff (C).

(Atomgewicht = 12; spec. Gewicht = 1,8 — 2,09 — 3,5.)

Vorkommen des Kohlenstoffs. Der **Kohlenstoff** findet sich in der Natur in grösster Menge, sowohl im reinen Zustande, als mit anderen Körpern verbunden. Er bildet einen nie fehlenden Bestandtheil aller organischen Körper. In reinem Zustande kommt er in drei verschiedenen **allotropischen Zuständen** vor, die man als α **Kohlenstoff** ($C\alpha$), β **Kohlenstoff** ($C\beta$) und γ **Kohlenstoff** ($C\gamma$) unterscheidet.

Diamant. Der **Alpha-Kohlenstoff** ist der **Diamant**, der in regulären Oktaëdern auf Lagerstätten sekundärer Entstehung in Brasilien, Ostindien, auf Borneo, in Südafrika und am Uralgebirge vorkommt. Diese Krystalle haben starken Glanz, brechen das Licht auserordentlich stark, haben ein spec. Gewicht von 3,52 und leiten Elektricität nicht. Der Diamant ist unter allen Körpern der härteste. In der neueren Zeit hat man den Diamant vermittelst einer starken galvanischen Batterie erweicht und in gewöhnliche Kohle verwandelt.

Bei sehr starker Hitze ist man im Stande, den Diamant zu verbrennen. Ebenso wie jede andere Kohlenmodification verbrennt der Diamant zu Kohlensäure. Man kann den Diamant in die β und γ Modification umwandeln, nicht aber die beiden Modificationen in den Diamant. Der Diamant ist also bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt worden.

Der Werth eines Diamantes ist abhängig theils von seiner Schönheit, der Grösse und wenn er geschliffen ist, auch von der Form oder Taille, wobei die Mode von Einfluss ist. Für die Preisbestimmung grösserer Diamanten gab man früher die Regel, das Quadrat seines Gewichts mit dem, was das einfache Karat (= 205,3 Milligramme) kosten würde, zu multipliciren. Diese Regel ist aber unzuverlässig. Am wenigsten giebt sie den richtigen Werth grösserer geschliffener Steine, die überhaupt gar nicht mehr nach dem frühern Maassstabe taxirt werden können, da die Liebhaberei auf die Werthbestimmung von grösstem Einfluss ist. Diese Preisangaben beziehen sich auf die rohen Steine, bei den geschliffenen Diamanten kostet der Karat (bei Rosettenschliff) 60 — 80 Franken, (bei Brillantschliff) 216 bis 240 Fr., ja häufig noch weit mehr. Diamanten, die sich wegen schlechter Farbe, Rissen oder Flecken nicht zum Schleifen eignen, werden zum Glasschneiden gebraucht (Glaserdiamanten), oder gepulvert und zum Schleifen des Diamanten und anderer Edelsteine gebraucht (Diamantbord).

Graphit. Der Cβ oder **Graphit** (Wasserblei, Reissblei) krystallisirt in hexagonalen Tafeln, ist bleigrau, von Metallglanz, abfärbend, von 1,8 — 2,09 spec. Gew. und kommt mehr oder minder rein, oder im innigen Gemenge mit andern Mineralkörpern oder Gebirgsarten, besonders mit Thonschiefer, Glimmerschiefer, Marmor vor. Bei Passau, zu Borrowdale in Cumberland, zu Marbella in Spanien, auf Ceylon und am Ural (Graphit-Alibert) findet sich der Graphit in grosser Menge. Er verbrennt an der Luft, wiewohl weit schwieriger als der Diamant, zu Kohlensäure. Aus einem mit Kohle übersättigten Roheisen scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Kohlenstoffs in Gestalt von Graphit (Hohofengraphit) aus. Auch durch Kochen gewisser Cyanverbindungen mit Aetznatron scheidet sich unter Umständen ein Theil des Kohlenstoffs des Cyans als Graphit ab. Er leitet die Elektricität gut (weshalb mit Graphit überzogene Gypsformen das galvanische Niederschlagen von Kupfer gestatten), er ist unschmelzbar.

Der Graphit wird zu Bleistiften benutzt, indem man ein Gemenge von Graphit und Thon in Form von Stengeln presst und dann, je nach der Härte, die man dem Bleistift zu geben beabsichtigt, mehr oder weniger stark erhitzt. Ausserdem wird er seiner Unschmelzbarkeit und Schwerverbrennlichkeit wegen zu feuerfesten Tiegeln (Passauer- oder Graphittiegel) verwendet; ferner dient er zum Anstrich eiserner Oefen und anderer Eisenwaaren, zum Poliren von Bleischrot (in Holland auch zum Poliren von Schiesspulver),

zur Frictionsschmiere, in der Galvanoplastik zum Leitendmachen der Formen, zum Paste für das Schärfen der Rasirmesser.

Gewöhnliche Kohle. Der $C\gamma$ oder die amorphe Kohle entsteht, wenn man organische Substanzen bei Abschluss der Luft erhitzt (verkohlt), oder wenn organische Körper bei nicht hinreichendem Luftzutritt verbrennen (Russbildung), oder durch Glühen von Kohlenwasserstoffgas ($CH_2 = C\gamma + H_2$), oder durch Reduction von erhitzter Kohlensäure durch Natrium, Phosphor, Zink, oder durch Verbrennen von Chlor in Kohlenwasserstoffgas ($CH_2 + Cl_2 = C\gamma + 2\,ClH$). Die amorphe Kohle mit ihren bekannten Eigenschaften ist in technischer Hinsicht einer der wichtigsten Körper. In der Hitze verbrennt sie entweder zu Kohlensäure oder zu Kohlenoxyd, je nachdem die Luft in hinreichender Menge vorhanden ist oder nicht. (Verwendung der Kohle und kohlehaltigen Substanzen als Brennstoff.) Schwefel verbindet sich direkt mit Kohle zu Schwefelkohlenstoff. Mit Metallen geht sie Verbindungen ein. Sie zersetzt in der Wärme viele Sauerstoffsäuren (Darstellung der schwefligen Säure, Fabrikation des Phosphor), reducirt viele Metalloxyde (Gewinnung von Roheisen, Kupfer aus ockrigen Kupfererzen, Zink, Zinn). Sie absorbirt Gase (Schnellessigfabrikation, Desinfectionsmittel), organische und anorganische Substanzen (Fuselöl bei der Entfuselung des Branntweins, Farbstoff und Kalk beim Läutern des Rübensaftes in der Zuckerfabrikation). Glühende Kohle zersetzt Wasserdämpfe unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas (Wassergas als Leuchtgas). Mit Stickstoff vereinigt sie sich bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Alkali zu Cyan. Je nach dem organischen Körper, der zur Herstellung der Kohle diente, unterscheidet man Russ, Holzkohle, Kokes, Knochenkohle, Fleischkohle, Schieferkohle u. s. w.

Werthigkeit oder Valenz des Kohlenstoffs. Der Kohlenstoff ist ein vierwerthiges (vieratomiges, quadrivalentes, tetravalentes) Element. Die Maxivalenz der mehrfachen Kohlenstoffe ist jedoch nicht ein einfaches Multiplum aus der Anzahl seiner Atome und der Maxivalenz der einfachen Kohlenstoffe, sondern sie ist geringer, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Maxivalenz von $C = 4 \quad = 4$

„ „ $C_2 = 4\,.\,2 - 2\,(2 - 1) = 6$

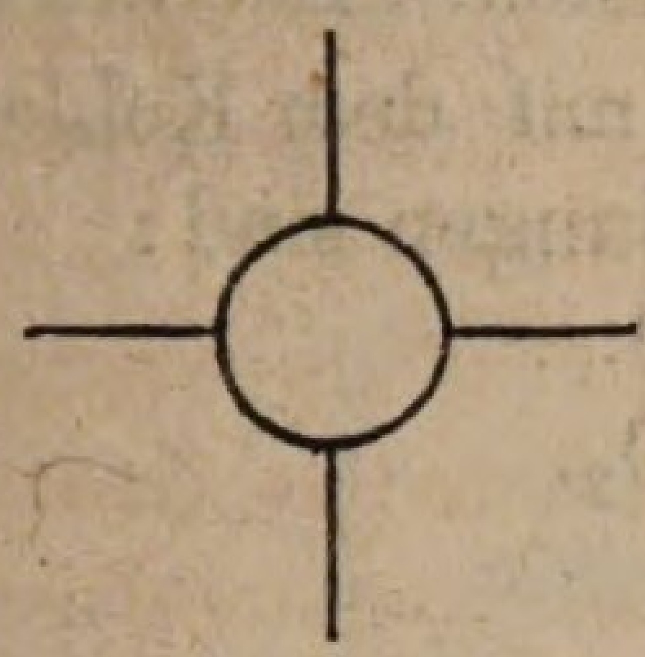
„ „ $C_3 = 4\,.\,3 - 2\,(3 - 1) = 8$

„ „ $C_4 = 4\,.\,4 - 2\,(4 - 1) = 10$

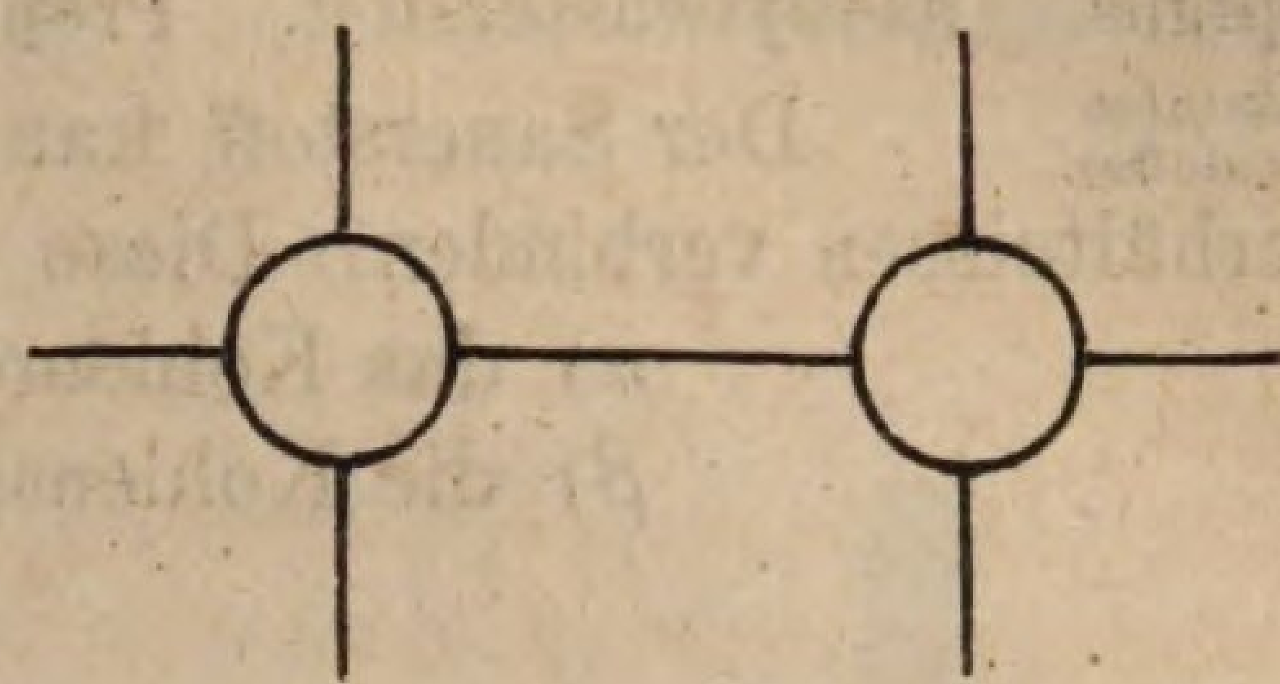
„ „ $C_n = 4\,.\,n - 2\,(n - 1) = 2n + 2$.

Folglich vermehrt sich die Maxivalenz mit jedem Atom Kohlenstoff nicht um 4, sondern nur um 2.

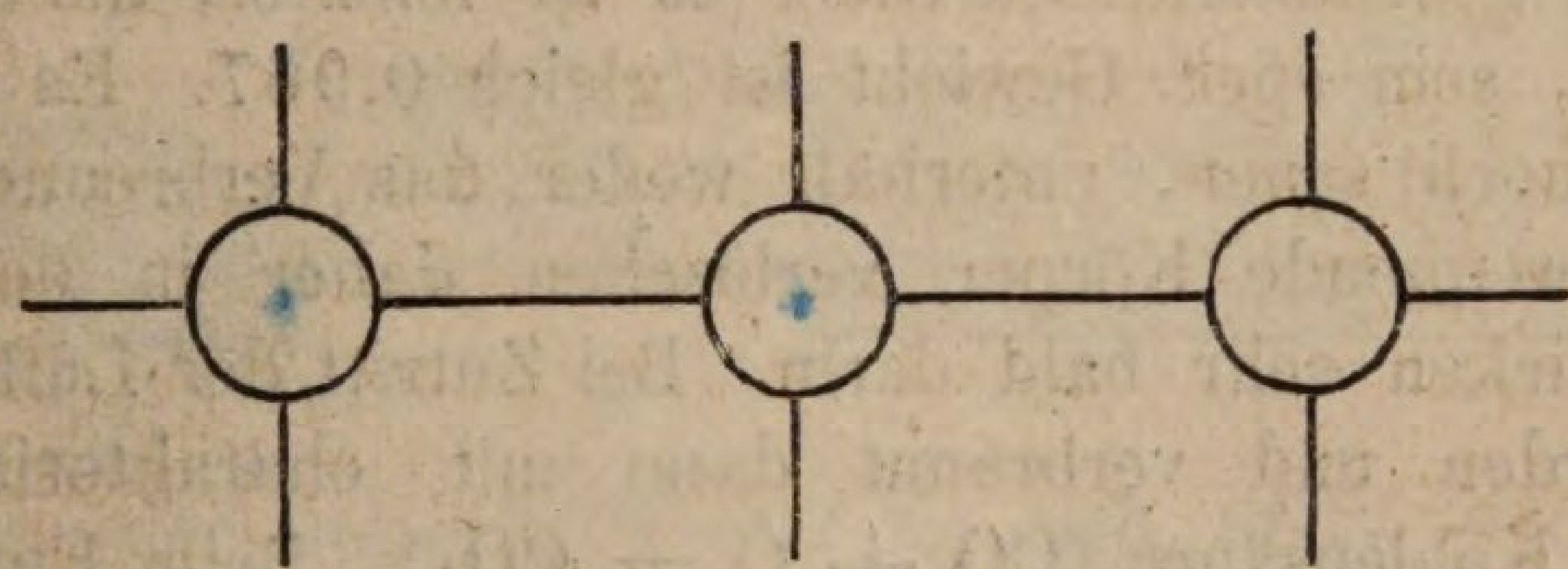
Nachstehende graphische Darstellung dieser Atomgruppen wird die Art ihrer Bildung klarer hervortreten lassen:



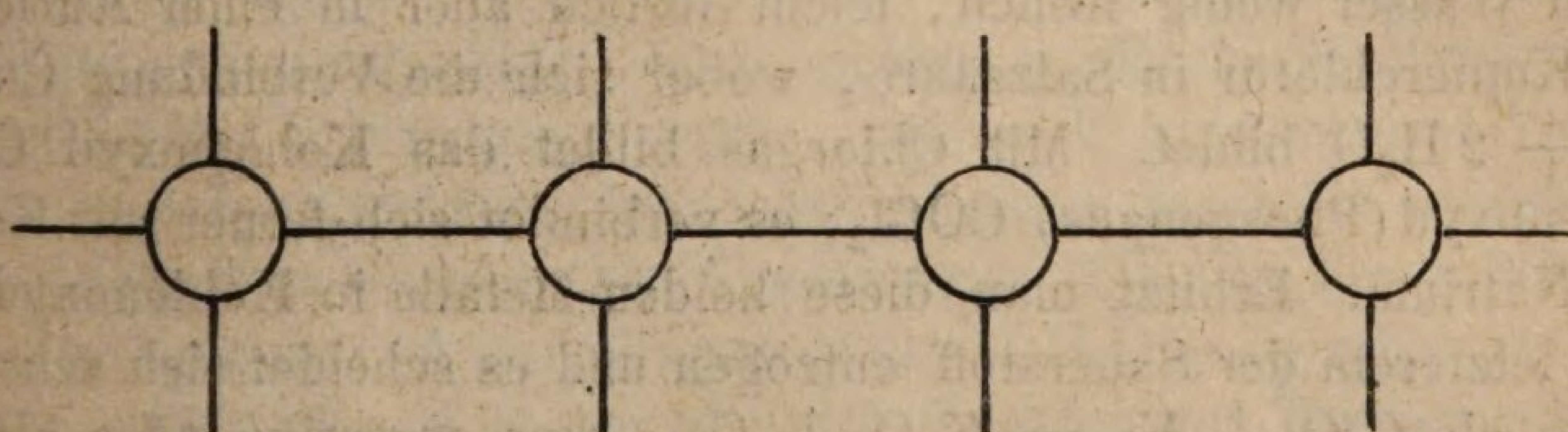
C mit 4 Verwandtsschaftseinheiten.



C_2 mit 6 Verwandtschaftseinheiten.

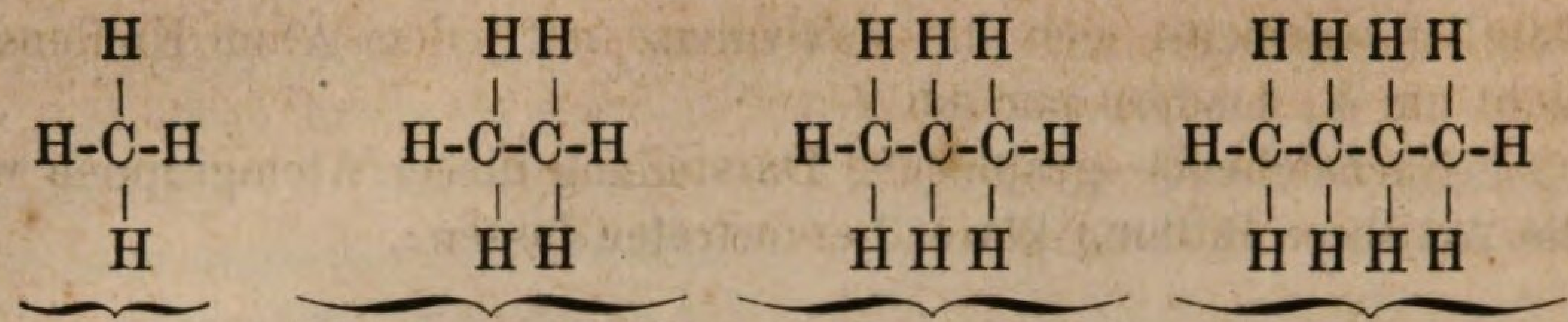


C_3 mit 8 Verwandtschaftseinheiten.



C_4 mit 10 Verwandtschaftseinheiten.

Je nachdem die Verwandtschaftseinheiten gesättigt sind oder nicht, unterscheidet man g e s ä t t i g t e oder u n g e s ä t t i g t e Verbindungen. Beispiele ersterer Art sind Sumpfgas, Kohlensäure, Beispiele der zweiten Art Aethylen und Kohlenoxyd. Folgende Formeln zeigen die Constitution des Sumpfgases und der damit homologen gesättigten Kohlenwasserstoffe an:



Sumpfgas. Aethylwasserstoff. Propylwasserstoff. Butylwasserstoff.

Oxydationsstufen des Kohlenstoffes.

Der Sauerstoff kann sich mit dem Kohlenstoff in zwei Verhältnissen verbinden. Diese Verbindungen sind:

α) das Kohlenoxyd CO.

β) die Kohlensäure CO_2.

Kohlenoxyd (CO).

Kohlenoxyd.

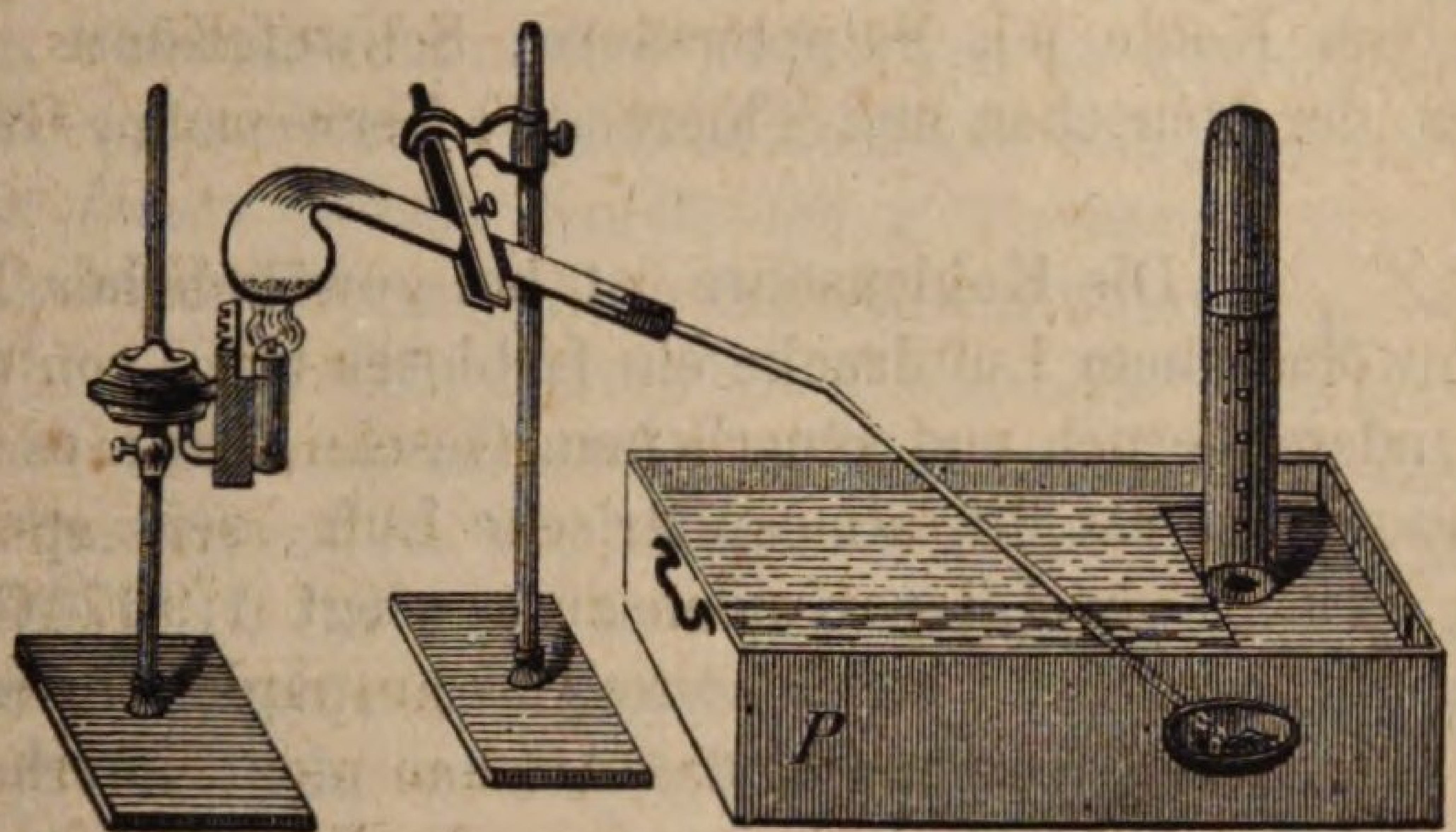
Das Kohlenoxyd ist ein permanentes, farb-, geruch- und geschmackloses Gas; es ist leichter, als die atmosphärische Luft, sein spec. Gewicht ist gleich 0,967. Es reagirt weder alkalisch, noch sauer, unterhält weder das Verbrennen, noch das Athmen; brennende Körper verlöschen daher in demselben und Thiere ersticken sehr bald darin. Bei Zutritt der Luft kann es entzündet werden und verbrennt dann mit charakteristisch blauer Flamme zu Kohlensäure ($CO + O = CO_2$). Beim Entzünden eines Gemenges von Kohlenoxydgas und atmosphärischer Luft findet Explosion statt, und es bildet sich Kohlensäure. Das Kohlenoxydgas ist im Wasser wenig löslich, leicht löslich aber in einer Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure, wobei sich die Verbindung $Cu_2Cl_2, CO + 2H_2O$ bildet. Mit Chlorgas bildet das Kohlenoxyd Chlorkohlenoxyd (Phosgengas) $COCl_2$; es verbindet sich ferner mit Kalium und Natrium. Erhitzt man diese beiden Metalle in Kohlenoxyd, so wird letzterem der Sauerstoff entzogen und es scheidet sich schwarze Kohle ab ($CO + K_2 = K_2O + C$). Eine wässrige oder alkoholische Kalilösung löst beim Schütteln Kohlenoxydgas auf und bildet ameisensaures Kalium ($CO + KOH = CHKO_2$).

Darstellung.

Das Kohlenoxydgas kommt in der Natur nicht fertig gebildet vor. Man stellt es dar, indem man, wie schon im Vorhergehenden erwähnt worden ist, gewisse Metalloxyde mit Kohle glüht ($PbO + C = Pb + CO$), oder Kohlensäuregas über glühende Kohlen leitet, wo dann die Kohlensäure aus der Kohle ein Atom Sauerstoff aufnimmt und in zwei Moleküle Kohlenoxyd übergeht ($CO_2 + C = 2CO$), oder eine kohlensaure Erde, wie z. B. kohlensaures Barium mit Kohle glüht ($BaCO_3 + C = BaO + 2CO$).

Die beste und bequemste Methode, Kohlenoxydgas zu bereiten, besteht jedoch darin, krystallisirte Oxalsäure in einer Retorte mit Schwefelsäure zu übergiessen und die sich entwickelnden Gase in der pneumatischen Wanne in einer Glasröhre aufzufangen, die mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron angefüllt ist (Fig. 33). Der Vorgang hierbei ist folgender: Setzt man zu der Oxalsäure $C_2H_2O_4$

Fig. 33.



einen Körper, der begierig Wasser an sich zieht, wie concentrirte Schwefelsäure, so zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Wasser, denn:

$$CO_2 + CO + H_2O = C_2H_2O_4 .$$

Das Gemenge beider Gase wird, indem es durch die Natronlösung strömt, der Kohlensäure beraubt, weil sich kohlensaures Natrium bildet, und das Kohlenoxydgas wird in reinem Zustande aufgefangen. Auf gleiche Weise zerfällt die Ameisensäure (CH_2O_2) durch Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser ($CO + H_2O$). In sehr reichlicher Menge erhält man Kohlenoxyd durch Erhitzen von Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) mit concentrirter Schwefelsäure.

Kohlensäure (CO_2).

Kohlensäure. Vorkommen derselben.

Die Kohlensäure (wasserfrei als Kohlensäure-Anhydrid) ist ein Gas, das sich in der Natur überaus verbreitet findet, es kommt vor in der Luft, in der Nähe von Vulkanen und in den meisten Mineralwässern in mehr oder weniger grosser Menge, ebenso in jedem Trinkwasser. Mit Basen verbunden findet

sich die Kohlensäure in vielen Mineralien, wie im Kalkspath, Marmor, in der Kreide, im Witherit, Strontianit, Dolomit, Spatheisenstein, Galmei, Malachit u. s. w. Die hauptsächlichsten Arten ihrer Entstehung sind folgende: 1) Verbrennung von Kohle oder kohlehaltigen Körpern, (Brennmaterialien, organischen Stoffen, Kohlenoxyd, Leuchtgas und anderer Leuchtmaterialien (Kerzen, Rüböl, Petroleum, Solaröl) u. s. w.) an der Luft; 2) Einwirkung von Kohle bei höherer Temperatur auf Substanzen, die leicht ihren Sauerstoff abgeben (Erhitzen von Kohle mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Salpeter); 3) Athmen der Menschen und Thiere; 4) Verwesung, Gährung und Fäulniss.

Eigenschaften der Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses Gas, von eigenthümlich stechendem Geruch und säuerlichem Geschmacke; es ist anderthalbmal so schwer als die atmosphärische Luft, sein spec. Gewicht beträgt 1,529. (Ein Liter Kohlensäure wiegt 1,967 Grm.) Das Gas röthet vorübergehend befeuchtetes Lakmuspapier, ist nicht brennbar und kann das Brennen und das Athmen nicht unterhalten. Des hohen spec. Gewichts wegen kann man die Kohlensäure aus einem Gefäss in das andere giessen, was man an dem Verlöschen einer brennenden Kerze, über welche man Kohlensäuregas giesst, zeigen kann.

Flüssige und feste Kohlensäure.

Bei einer Temperatur von 0° und 36 Atmosphärendruck geht das Kohlensäuregas in eine Flüssigkeit über, die, wenn sie aus einem Gefässe mit enger Oeffnung ausströmt, eine solche Verdunstungskälte erzeugt, dass ein grosser Theil derselben gefriert und eine weisse feste Masse bildet. Wir kennen also die Kohlensäure in drei Aggregatzuständen. Die flüssige Kohlensäure ist farblos, klar und dünnflüssig wie Wasser. Ihr spec. Gewicht ist bei — 8° 0,98, bei + 27° 0,72. Die feste Kohlensäure ist sehr locker und lässt sich bis auf die Hälfte zusammendrücken; sie verdunstet weit weniger rasch, als die flüssige Säure. Sie entsteht aus der flüssigen Säure bei — 70° und erscheint dann als eine glasähnliche, durchsichtige Masse. Bringt man etwas von der festen Säure auf die Hand, so entsteht eine weisse Blase und nachher eine Wunde, ganz so, als ob man sich verbrannt hätte. Sie schmilzt bei — 65°. Bei ihrem Verdunsten erzeugt sie eine Kälte von — 95° bis — 98°.

Fernere Eigenschaften der Kohlensäure.

Die Kohlensäure wird vom Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu einem gleichen Volumen absorbirt, bei erhöhtem Druck kann das Wasser aber auch das 3—4fache Volumen

Kohlensäure absorbiren. Dieses kohlensäurehaltige Wasser röthet das Lakmuspapier und ist von angenehm prickelndem Geschmacke.

Kohlensaure Salze. Mit den Basen verbindet sich die Kohlensäure und bildet die kohlensauren Salze oder Carbonate, von den Basen sind aber ausgeschlossen: Thonerde, Manganoxyd, Eisenoxyd, Zinnoxyd u. a. m. Die kohlensauren Salze sind, ausgenommen die kohlensauren Salze der Alkalien, im Wasser unlöslich und daran kenntlich, dass sie, mit einer Säure übergossen, aufbrausen. Die unlöslichen kohlensauren Salze lösen sich in kohlensäurehaltigem Wasser auf, indem sie zweifach-kohlensaure Salze oder Bicarbonate bilden. In dieser Gestalt findet sich z. B. häufig der Kalk, die Magnesia und das Eisenoxydul in den Mineralwässern gelöst.

Darstellung der Kohlensäure. Die Kohlensäure bildet sich beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen an der atmosphärischen Luft, auch ist sie ein Ausathmungsprodukt. Sie bildet sich ferner bei der Fäulniss und geistigen Gährung, bei letzterer wird unter Mitwirkung der Hefe ein Molekül Traubenzucker in 2 Molek. Alkohol und in 2 Molek. Kohlensäure zerlegt ($C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2$).

Die gebräuchlichste Darstellung ist die aus irgend einem kohlensauren Salze. Man bedient sich hierzu des Marmors oder des Magnesits, welchen man in einem Entwickelungsapparat mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure übergiesst. Das sich stürmisch entwickelnde Gas fängt man in einem Gefäss unter Wasser auf. Der Vorgang hierbei ist der, dass das kohlensaure Calcium durch die Säure, z. B. Salzsäure (ClH) zersetzt wird, Kohlensäure entweicht und Chlorcalcium und Wasser zurückbleiben, denn

$$CaCO_3 + 2\,ClH = CO_2 + CaCl_2 + H_2O.$$

Der wesentlichste Charakter des Kohlensäuregases, durch welchen es leicht von anderen Gasen unterschieden werden kann, ist der, dass Kalkwasser beim Zusammenschütteln mit demselben getrübt wird, indem sich kohlensaures Calcium bildet. Dass die ausgeathmete Luft Kohlensäuregas enthält, lässt sich ebenfalls leicht nachweisen, wenn man diese Luft in Kalkwasser bläst.

Anwendung und Nutzen der Kohlensäure. Die Kohlensäure oder die fixe Luft, wie sie früher genannt wurde, wird auch von Weingeist und geistigen Flüssigkeiten verschluckt und bildet dann einen wesentlichen Bestandtheil der moussirenden oder schäumenden Getränke, wie den Champagner und das Bier. Das kohlensaure Gas wird zur Bleiweissfabrikation, zur Darstellung von zweifach-kohlensauren Salzen, zur Bereitung künstlicher Mineralwässer und Säuerlinge, und zur Dar-

stellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate gebraucht. Bei der Gährung des Brotes ist die Kohlensäure das, was die lockere Beschaffenheit des Teiges bewirkt. Der sogenannte **Gaserzeugungsapparat**, von dem Fig. 34 den Durchschnitt zeigt, dient zur Darstellung von kohlensäurehaltigem Wasser oder überhaupt moussirenden Getränken. Der Apparat — eine Flasche aus Steinzeug — ist durch den Boden in zwei Abtheilungen, die obere grössere *B*, und die untere kleinere *C* getheilt. Die Abtheilung *C* ist der Kohlensäureentwickelungsapparat, *B* dient zur Aufnahme der Flüssigkeit, die mit Kohlensäure imprägnirt werden soll. Der Boden *A* ist bei *c* mit einigen Capillaröffnungen versehen, durch welche das Kohlensäuregas von *A* nach *B* strömt. Die Kohlensäureentwickelung geschieht durch zweifach-kohlensaures Natrium und Weinsäure, welches man in *C* mit Wasser übergiesst. *B* ist, wie aus der Zeichnung zu sehen ist, ungefähr zu $^7/_8$ mit Wasser angefüllt, die in *C* sich entwickelnde Kohlensäure wird theils von der in *B* befindlichen Flüssigkeit aufgenommen, theils sammelt sie sich über derselben im comprimirten Zustande an. Die Vorrichtung zum Abzapfen der Flüssigkeit besteht wesentlich aus einem Ventile, das durch eine Spiralfeder gegen die Oeffnung der Röhre gepresst wird, durch welche der in *C* enthaltenen Flüssigkeit der Eintritt in die Abflussröhre gestattet ist. Wird nun auf den Knopf *k* des Stiftes, der an jenem Ventile sitzt, gedrückt, so wird die Oeffnung durch Zurückdrängung der Feder frei und die Flüssigkeit fliesst bei *m* aus.

Fig. 34.



Bei dem Vegetationsprocess.

Der Nutzen der Kohlensäure bei dem Vegetations- und Assimilationsprocesse der Pflanzen ist unübersehbar. Derjenige Kohlenstoff, der erforderlich ist, um die ungeheure Menge von Holz, Getreide, Gras u. s. w. zu bilden, welche jährlich erzeugt wird, ist zum grössten Theile der in der Luft enthaltenen Kohlensäure entnommen, welche von den Pflanzen aufgenommen wird. Da aber eine Pflanze nicht nur von Kohlensäure und Wasser leben kann, sondern zum Aufbau ihrer Organe auch gewisser mineralischer Stoffe bedarf, die entweder in dem Boden enthalten sind oder demselben in Form von Dünger zugeführt werden, so ist wieder die in Wasser aufgelöste

Kohlensäure derjenige Körper, welcher bei der Aufnahme dieser mineralischen Bestandtheile in die Pflanze den Vermittler spielt. Das phosphorsaure Calcium kann z. B. in die Pflanze nur durch kohlen säurehaltiges Wasser gelöst, gelangen. Endlich ist die Kohlensäure diejenige Substanz, welche den Verwitterungsprocess wesentlich befördert und dadurch gewisse Bodenbestandtheile (z. B. das Kali des Feldspathes und Glimmers) in assimilirbare Pflanzennahrungsmittel überführt.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Kohlenstoff lässt sich auf directem Wege mit dem Wasserstoffe nicht verbinden, auf indirectem Wege lassen sich aber unzählige Verbindungen darstellen, die nur aus diesen beiden Körpern bestehen. Alle diese Verbindungen stehen zu der organischen Welt in gewisser Beziehung; drei derselben, obgleich auch Zersetzungsprodukte organischer Körper, stehen mit der unorganischen Natur, hinsichtlich ihrer einfachen Zusammensetzungsverhältnisse in solchem Zusammenhange, dass dieselben hier abgehandelt werden können. Diese drei Verbindungen sind

1. das Elaylgas C_2H_4
2. das Sumpfgas CH_4
3. das Acetylen C_2H_2.

Leuchtgas oder ölbildendes Gas. Das **ölbildende Gas**, **Aethylen**, **Elaylgas** oder **Leuchtgas** (Aetherin, Vinyl) C_2H_4 kommt in der Natur nicht vor, es ist aber in allen durch trockne Destillation organischer Substanzen erhaltenen Gasmengen befindlich. In reinem Zustande bildet es ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch, das beim Anzünden an der Luft mit stark leuchtender, aber nicht russender Flamme zu Wasser und Kohlensäure verbrennt. Sein spec. Gewicht $= 0{,}978$. Wenn man es durch eine glühende Röhre leitet, so wird es zerlegt in Kohle, die sich abscheidet, und in das Sumpf- oder Grubengas (CH_4), bei noch grösserer Hitze zerfällt es in Kohlenstoff und Wasserstoff. Vom Wasser wird es nur in sehr geringer Menge ($^1/_8$ seines Volumens) absorbirt. Es verbrennt auch im Chlorgas, wobei Chlorwasserstoffsäure sich bildet und Kohlenstoff sich abscheidet. Mit einem gleichen Volumen Chlorgas gemengt, verbindet es sich zu einer ölartigen Flüssigkeit, der sogenannten **hol-**

Eigenschaften.

ländischen Flüssigkeit; dieser Eigenschaft wegen hat dieses Gas auch den Namen des ölbildenden Gases erhalten. Diesem Gase verdanken alle unsere Leuchtmaterialien ihre helle Flamme, und besonders das Leuchtgas ist es, das seine leuchtende Eigenschaft theilweise diesem Gase (aber auch dem Acetylen und den beigemengten Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe wie Benzol) verdankt. Bei einem Drucke von 40 Atmosphären oder bei starker Temperaturerniedrigung (bei — 110°) kann das Gas in eine farblose Flüssigkeit verwandelt werden. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Elaylgas absorbirt; verdünnt man hierauf die Flüssigkeit mit Wasser und destillirt, so geht Alkohol über, welcher in diesem Falle auf synthetischem Wege entstanden ist:

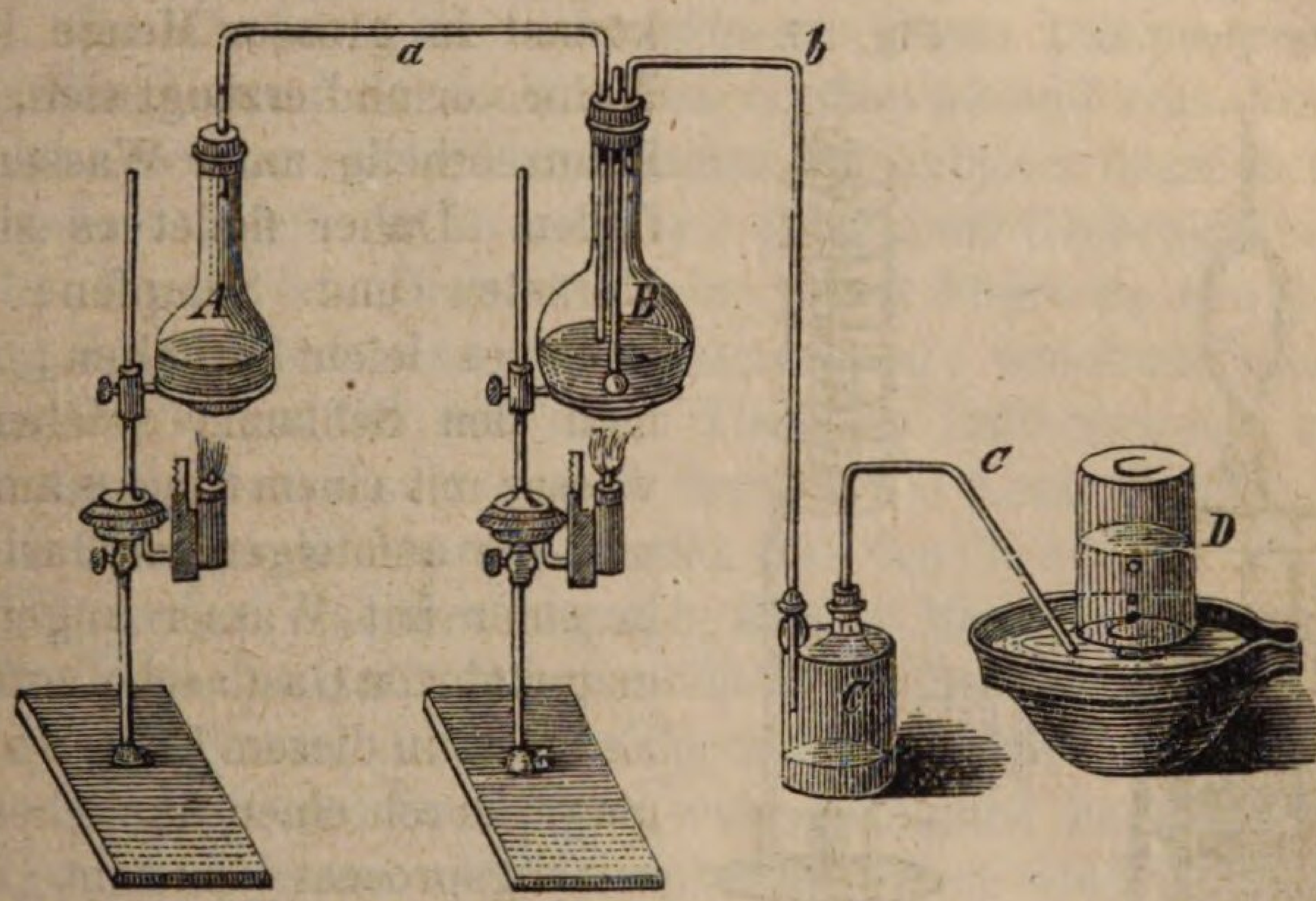
$$C_2H_4 + H_2O = C_2H_6O.$$

Darstellung. Zur Darstellung dieses Gases im unreinen Zustande, wie es als Leuchtgas auftritt, eignen sich alle nicht flüchtigen organischen Substanzen, von denen man vorzugsweise diejenigen wählt, welche bei geringen Preisen eine möglichst grosse Ausbeute geben, solche Substanzen sind Steinkohle, Bogheadkohle, Holz, Harz, Oel, Petroleum und Fett. Das Wesentliche der Bereitung des Leuchtgases besteht darin, dass man die erwähnten Substanzen, wie die Steinkohlen, in verschlossenen gusseisernen oder thönernen Cylindern (Gasretorten) erhitzt. Durch die Hitze entwickeln sich mehrere feste und flüssige Körper, wie Theer, aber zum grössten Theile Gasarten, welche aus Elaylgas, Acetylen, Grubengas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und nach Umständen auch aus Schwefelwasserstoffgas bestehen. Nachdem durch eigenthümliche Vorrichtungen (durch Condensationsapparate) die Theerprodukte abgeschieden worden sind, befreit man das Gas durch Leiten über Kalkhydrat und Eisenoxyd von der beigemengten Kohlensäure und dem Schwefelwasserstoff und dann in grosse Reservoirs, die sogenannten Gasometer, aus denen es dann durch Leitungsröhren an die zum Erleuchten dienenden Orte weiter geführt wird. Das gereinigte Leuchtgas (aus Steinkohlen dargestellt) enthält indessen nur 4—5 % Elaylgas, wie folgende Analyse zeigt:

Wasserstoff	41,37
Sumpfgas	38,30
Kohlenoxyd	5,56
Elayl C_2H_4	5,00
Ditetryl C_4H_8	4,34
Stickstoffgas	5,43
	100,00

Reines Elaylgas, wie es sich zu chemischen Versuchen eignet, stellt man dar, indem man 1 Th. Alkohol mit 5—6 Th. concentrirter Schwefelsäure vorsichtig mengt und das Gemenge in einem geräumigen Kolben bis zum Sieden erhitzt. Das sich hierbei entwickelnde Gas wird in einem Gefäss aufgefangen, das mit Kalkmilch oder mit Wasser, das etwas Kali aufgelöst enthält, angefüllt ist. Man benutzt hierzu zweckmässig folgenden Apparat (Fig. 35). In dem Kolben *B*

Fig. 35.



befindet sich ein Gemenge von 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 3 Th. Wasser. Der Kolben *A* enthält Alkohol. Zuerst wird die Säure in dem Kolben *B* und sodann der Alkohol in dem Kolben *A* bis zum Sieden erhitzt. Die Alkoholdämpfe treten durch das Rohr *a* in die Schwefelsäure und werden hier in Kohlenwasserstoffgas und Wasserdämpfe zersetzt, welche durch das Rohr *b* in die abgekühlte Flasche *C* gelangen, in der sich der Wasserdampf verdichtet; das Kohlenwasserstoffgas wird durch das Rohr *c* in das zum Auffangen bestimmte Gefäss *D* geleitet.

Der Vorgang lässt sich auf folgende Weise erklären: Die Schwefelsäure hat, wie schon bei Gelegenheit der Darstellung des Kohlenoxydgases aus der Oxalsäure gesagt wurde, die Eigenschaft, anderen Körpern Wasser zu entziehen. Bringt man nun zu einem Molekül Alkohol, der die Formel C_2H_6O hat, Schwefelsäure, so bildet die Schwefelsäure Wasser, und es entwickelt sich Elaylgas, denn

$$\begin{array}{rl} & C_2H_6O \\ \text{minus} & H_2O \\ \hline & C_2H_4 = \text{Elaylgas.} \end{array}$$

Ausserdem bildet sich noch etwas Aether, schweflige Säure und es scheidet sich in dem Kolben eine kohlige Masse ab. Auch Chloräthyl liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd Elaylgas ($C_2H_5Cl + KOH = C_2H_4 + KCl + H_2O$).

Sumpfgas oder Grubengas.

Das Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoff, leichter Kohlenwasserstoff CH_4, kommt in grosser Menge in der Natur vor und erzeugt sich, wenn Pflanzentheile unter Wasser verfaulen. Daher findet es sich in Morästen und Sümpfen; man kann es leicht erhalten, wenn man den Schlamm solcher Gewässer mit einem Stocke aufrührt und die aufsteigenden Gasblasen in einer mit Wasser angefüllten umgekehrten Gasflasche auffängt. Es heisst in diesem Falle Sumpfgas. Durch einen ähnlichen Zersetzungsprocess entsteht dieses Gas auch in den Spalten der Steinkohlen und sammelt sich oft in Höhlungen unter der Erde in grosser Menge an. Nicht selten strömt dieses Gas beim Grubenbau mit grosser Heftigkeit hervor, entzündet sich an den Grubenlichtern und verursacht die heftigsten Explosionen (Grubengas, schlagende Wetter, feurige Schwaden). Diese Explosionen sind durch Einführung der Davy'schen Sicherheitslampe weit seltener geworden. Diese Lampe besteht darin, dass eine gewöhnliche Bergmannslampe mit einem oben verschlossenen cylindrischen Drahtnetze umgeben ist. *A* (Fig. 36 und 37) ist der Oelbehälter, *BB* ist das Drahtgewebe, *CC* ein

Fig. 36.

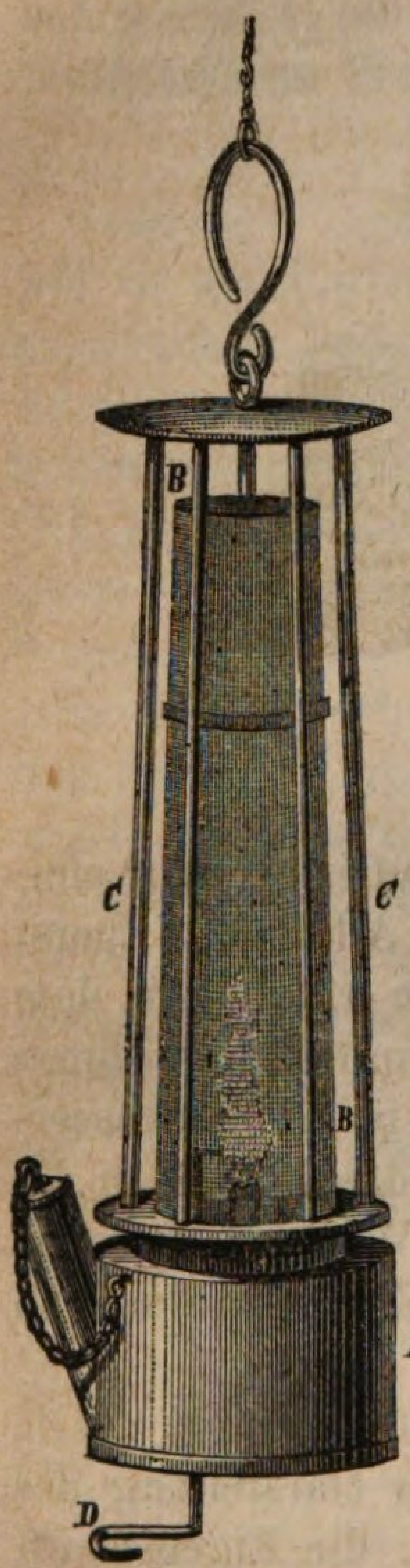
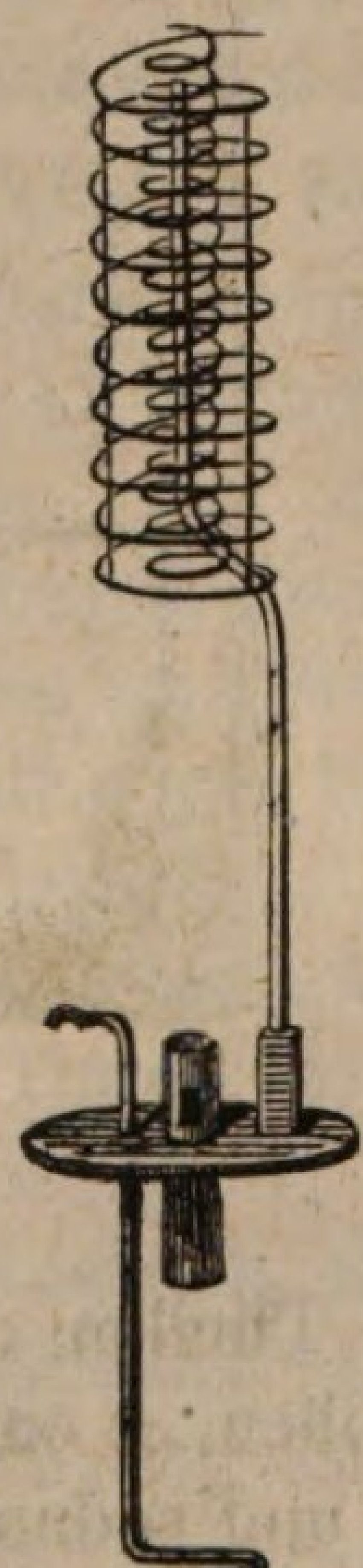


Fig. 37.



Gestell aus Metallstäben, welches dem Drahtnetz Halt ertheilt und die Lampe überhaupt handlich und dauerhaft macht. Der Draht, aus welchem das Netz besteht, hat $^1/_4$ bis $^1/_6$ Millimeter Durchmesser. Am obern Theile der Lampe ist das Drahtgewebe doppelt für den Fall, dass wenn das eine Gewebe durch die Flamme zerstört sein sollte, ein zweites als Reserve da sei. Die Dille der Lampe hat neben dem Dochthalter eine Oeffnung, durch welche ein hakenförmig gebogener Draht *D* auf- und ab bewegt werden kann; mit Hülfe dieses Hakens kann man die Höhe der Flamme reguliren, ohne genöthigt zu sein, das Drahtgewebe zu entfernen. Diese Lampe giebt dem Arbeiter den Zustand der Luft in den Gruben an und sagt ihm, wenn es Zeit ist, sich zu entfernen. Kommt der Arbeiter nämlich mit der Lampe an eine Stelle in der Grube, deren Luft Grubengas enthält, so ist im Innern der Drahthülle eine blaue Flamme, von der Verbrennung des Kohlenwasserstoffes herrührend, wahrzunehmen. Beträgt das Grubengas nur den 12ten Theil des Luftvolumens, so sieht man in der blauen Flamme noch deutlich die Kerzenflamme. Letztere ist nicht mehr sichtbar, wenn das Gas den 5. oder 6. Theil ausmacht. Ist endlich das Grubengas in solcher Menge vorhanden, dass es den 3. Theil des Luftvolumens bildet, so löscht die Flamme aus. Sobald der Arbeiter in der Lampe durch die Veränderung der Flamme das Vorhandensein von Grubengas wahrgenommen hat, hat er sich schleunigst zu entfernen und die Grube nicht eher wieder zu betreten, bis durch Ventilation oder sonst auf andere Weise die Luft erneuert worden ist.

Dieses Gas hat ein specifisches Gewicht von 0,559, es ist farb- und geruchlos und verbrennt beim Entzünden mit wenig leuchtender, gelblicher Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Mit Luft oder mit Sauerstoff gemengt und angezündet, explodirt es ebenso heftig, wie das Leuchtgas. Von kaltem Wasser wird es in geringer Menge absorbirt. Durch Leiten durch weissglühende Röhren wird es in Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt. Das Grubengas bildet den Ausgangspunkt zur Bildung einer überaus wichtigen Gruppe von organischen Verbindungen, die man die Methylverbindungen nennt.

Darstellung des reinen Sumpfgases.

In reinem Zustande erhält man das Sumpfgas entweder durch Zersetzen des Elayls in der Glühhitze ($C_2H_4 = CH_4 + C$) oder durch vorsichtiges Erhitzen von 10 Th. essigsaurem Natrium mit 30—40 Th. gebranntem Kalk oder Aetznatron:

$$\underbrace{C_2H_3NaO}_{\text{Essigs. Natrium.}} + \underbrace{NaOH}_{\text{Aetznatron.}} = \underbrace{CH_4}_{\text{Sumpfgas.}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Kohlens. Natrium.}}.$$

oder auch, indem man Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet:

$$CS_2 + 2\,H_2S + 8\,Cu = CH_4 + 4\,Cu_2S.$$

Acetylen. Das Acetylen C_2H_2 (polymer mit dem Benzol) findet sich neben dem Elaylgas und Sumpfgas im gereinigten Leuchtgase. Es ist ein farbloses, in Wasser ziemlich lösliches, unangenehm und eigenthümlich riechendes Gas, das mit stark leuchtender und russender Flamme verbrennt und in chemischer Hinsicht viele Eigenschaften mit dem Aethylen gemein hat. Sein spec. Gewicht = 0,92. Mit Kupfer und mit Silber giebt es eine explosive Verbindung. Das Acetylen bildet sich nicht nur bei der trocknen Destillation von Steinkohle und Holz, sondern auch, wenn man Alkohol- oder Aetherdampf durch ein rothglühendes Rohr leitet. Kalium und Natrium in Acetylengas bis zum Glühen erhitzt, geben unter Freiwerden von Wasserstoff Kohlenmetalle C_2K_2 und C_2Na_2, die mit Wasser wieder Acetylen bilden und mit Stickstoffgas erhitzt in Cyanmetalle übergehen. Von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und von einer Lösung von salpetersaurem Silber wird das Acetylen absorbirt; im ersten Falle bildet sich ein rother Körper $(C_2H_2)Cu_2$, im zweiten Falle ein brauner Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $C_2HAg + Ag_2O$ besitzt. Beide Körper explodiren durch Stoss und durch Erhitzen. —

Schwefel (S).

(Atomgewicht = 32; spec. Gewicht = 1,975—2,066.)

Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur ziemlich reichlich, doch meistens mit anderen Körpern verbunden; er ist eins von den wenigen Elementen, die man in der Natur im reinen Zustande krystallisirt vorfindet. Der Schwefel kommt in allen drei Naturreichen vor. Gediegen findet er sich sowohl in rhombischen Oktaëdern krystallisirt, als auch in krystallinischen Massen entweder eingesprengt oder als Anflug, so auf Sicilien, in Polen und Kroatien. Er kommt ferner mit vielen Metallen verbunden vor und bildet mit denselben die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle, welche die mineralogischen Namen Kiese (z. B. Schwefelkies FeS_2), Blenden (z. B. Zinkblende ZnS) und Glanze (z. B. Bleiglanz PbS) führen.

Er findet sich ferner mit Wasserstoff verbunden in vulkanischen Gegenden als Schwefelwasserstoff, sowie in grosser Menge mit Sauerstoff verbunden als Schwefelsäure, die indess selten frei, sondern in den schwefelsauren Salzen: Gyps, Anhydrit, Kieserit, Kainit, Schwerspath, Cölestin, Vitriolbleierz, vorkommt. Der Schwefel findet sich ferner in grösserer Menge in einigen Pflanzen, wie in dem Senf, den Zwiebeln, dem Löffelkraut, sowie in einigen Bestandtheilen des Thier- und Menschenkörpers, wie dem Eiweiss, dem Käsestoff, dem Horn, den Haaren, in der Haut, den Muskeln, der Galle u. s. w.

Eigenschaften. Der Schwefel ist ein Körper, der ebenso wie der Kohlenstoff in verschiedenen und zwar in vier allotropischen Zuständen auftreten kann: er kann in zweierlei Form krystallisirt und ausserdem amorph vorkommen. Weil der Schwefel zweierlei Krystallform zeigen kann, nennt man ihn auch dimorph.

Die erste Modification oder der α Schwefel ist der Körper, der sich in der Natur in der Nähe von Vulkanen in rhombischen Oktaëdern krystallisirt findet und den man künstlich darstellen kann, wenn man eine andere Modification des Schwefels in Schwefelkohlenstoff löst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt; es scheidet sich dann der Schwefel in Oktaëdern aus. Die zweite Modification oder der β oder der prismatische Schwefel kommt in der Natur nirgends vor. Sie krystallisirt in schiefen rhombischen (monoklinoëdrischen) Säulen. Man verschafft sich dieselbe, wenn man Schwefel in einem Gefässe schmilzt und dann erkalten lässt, oder besser, wenn man bei beginnendem Erkalten die obere Schicht durchstösst und den zum Theil noch flüssigen Schwefel ausgiesst. Man findet dann die inneren Wände des Gefässes mit den schönsten schiefen rhombischen Säulen überkleidet. Die dritte oder die γ Modification ist die amorphe. Man erhält sie, wenn man Schwefel längere Zeit schmilzt und dann die geschmolzene Masse in Wasser giesst, er bleibt dann einige Zeit lang plastisch. Der zähe Schwefel geht nach kurzer Zeit von selbst, oder durch kurzes Verweilen in Schwefelkohlenstoff oder durch Erwärmen bis auf 93° in die zweite Modification über. Eine vierte Modification, die gleichfalls amorph ist, sich aber von der vorhergehenden durch ihre Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff unterscheidet, erhält man, indem man bis auf mindestens 160° erhitzten Schwefel rasch abkühlt, oder auch beim Zersetzen von unterschwefligsaurem Natrium mit Salzsäure, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrige schweflige Säure, oder durch Zerlegung von

Chlorschwefel durch Wasser. Durch Erhitzen bis über 100° oder durch Schmelzen oder durch längere Berührung mit einer Lösung von schwefelsaurem Natrium oder Schwefelnatrium, geht dieser Schwefel wieder in die zweite Modification über.

Das spec. Gewicht des oktaëdrischen Schwefels ist 2,207, das des prismatischen 1,982 und das des amorphen 1,967—2,04. Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur von gelber Farbe, schwachem Geruch und Geschmack: ersterer tritt beim Reiben deutlich hervor. Er wird durch Reiben auch elektrisch, aber leitet Elektricität nicht. Der Schwefel löst sich nicht im Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether, leicht in Terpentinöl, Benzol, Theeröl, sowie in fetten Oelen, am leichtesten in Schwefelkohlenstoff, welcher bei seinem Siedepunkte auf 100 Theile 73,4 Th. Schwefel aufnimmt.

Verhalten des Schwefels in der Wärme.

Aus der Lösung in fetten Oelen lässt er sich unverändert nicht wieder abscheiden. Er löst sich in siedender Alkalilauge, in Lösungen von Ein- oder Zweifach-Schwefelnatrium und endlich in schwefligsauren Alkalien, welche dadurch in unterschwefligsaure Salze übergehen. Der Schwefel schmilzt bei 115° zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche Glas nicht benetzt, bei stärkerem Erhitzen dieser geschmolzenen Masse wird sie bei 160° dunkelroth und dick, die Dicke nimmt zu bis 220—250°, bei welcher Temperatur das Gefäss umgewendet werden kann, ohne dass etwas herausfliesst. Bei noch stärkerem Erhitzen bleibt die Masse braun, wird aber wieder ganz dünnflüssig, bis sie bei 420° zu sieden beginnt und sich in dunkelrothbraune Dämpfe (von 6,034 spec. Gewicht) verwandelt. Diese Dämpfe bilden, wenn sie in einen grossen Raum zum Erkalten eintreten können, die sogenannten Schwefelblumen (flores sulfuris). An der Luft erhitzt entzündet sich der Schwefel bei 260° und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure.

Der Schwefel in chem. Beziehung.

Der Schwefel verhält sich in chemischer Beziehung dem Sauerstoff sehr ähnlich. Ebenso wie dieser verbindet er sich mit anderen Körpern in vielen Fällen unter Licht- und Wärmeentwicklung. Man kann dies durch einen Versuch zeigen, wenn man ein dünnes Kupferblech in ein Gefäss hält, in welchem Schwefel siedet, das Kupfer verbrennt unter lebhaftem Lichte zu Schwefelkupfer. Sehr häufig bildet der Schwefel mit anderen Körpern Verbindungen, die sich den Oxydationsstufen derselben analog verhalten und Sulfobasen oder Sulfosäuren darstellen können, die sich mit einander zu einem Sulfosalze vereinigen. Die Verbindungen des Schwefels,

welche den Sauerstoffverbindungen entsprechen, nennt man Sulfurete und Sulfide; mit dem ersteren Namen bezeichnet man gewöhnlich die Basen, mit dem zweiten Namen die Säuren.

Darstellung und Gewinnung des Schwefels. Den Schwefel gewinnt man entweder dadurch, dass man den natürlich vorkommenden destillirt und ihn dadurch von erdigen Theilen reinigt, oder dass man Schwefelkies (FeS_2) in eisernen oder thönernen Cylindern erhitzt und den Schwefeldampf in eisernen Vorlagen auffängt ($4\,FeS_2 = Fe_4S_5 + 3\,S$). Dieser so erhaltene Schwefel ist der Rohschwefel, den man dadurch reinigt, dass man ihn in einem bedeckten gusseisernen Gefässe schmilzt, die erdigen Theilchen ruhig absetzen lässt und dann die klare Flüssigkeit in angefeuchtete hölzerne Formen giesst (Stangenschwefel). Durch Destillation des Stangenschwefels und Auffangen des Dampfes in besonderen Kammern erhält man die Schwefelblumen. Eine andere Art fein zertheilter Schwefel ist die Schwefelmilch (Sulfur praecipitatum s. Lac sulfuris), die man erhält, wenn man die Polysulfurete der Alkalimetalle mit einer Säure zersetzt oder ein unterschwefligsaures Salz mit einer Säure zusammenbringt ($S_2O_3H_2 = S + SO_3H_2$). Man stellt die Schwefelmilch auf folgende Weise dar: indem man Kalkmilch mit Schwefel kocht ($3\,CaO + 12\,S = CaS_2O_3 + 2\,CaS_5$), wobei sich Fünffach-Schwefelcalcium und unterschwefligsaures Calcium bilden, welche beide Verbindungen in Wasser löslich sind. Indem man nun Salzsäure hinzufügt, entsteht ein reichlicher Absatz von Schwefelmilch, welche dreierlei Ursprung hat, nämlich:

1) Fünffach-Schwefelcalcium giebt 4 At. Schwefel als Schwefelmilch ab, während das fünfte Atom Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht ($CaS_5 + 2\,HCl = CaCl_2 + 4\,S + SH_2$);

2) unterschwefligsaures Calcium giebt 1 At. Schwefelmilch, ein zweites Atom Schwefel entweicht als schweflige Säure ($CaS_2O_3 + 2\,HCl = S + SO_2 + CaCl_2 + H_2O$);

3) indem Schwefelwasserstoff und schweflige Säure auf einander einwirken, bildet sich ebenfalls Schwefelmilch und eine Oxydationsstufe des Schwefels, die Pentathionsäure ($5\,SH_2 + 5\,SO_2 = 5\,S + S_5O_5 + 5\,H_2O$).

Anwendung des Schwefels. Der Schwefel wird angewendet zur Bereitung der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, zur Fabrikation des Schiesspulvers, des Zinnobers, des Schwefelkohlenstoffs, zur Fabrikation von Ultramarin, zum Einpudern der Weinstöcke bei der Traubenkrankheit, zum Vulkanisiren des Kautschuks und der Gutta Percha, sowie in der Medicin als innerliches und äusserliches Mittel.

Oxydationsstufen des Schwefels. Der Schwefel kann sich direkt mit dem Sauerstoff nur in einem Verhältnisse zu schwefliger Säure verbinden, ausserdem

aber indirekt noch in sechs anderen Verhältnissen. Alle diese Verbindungen sind Säuren. Nur zwei derselben sind isolirt dargestellt worden, die übrigen kennt man nur in Verbindung mit Basen. Diese beiden sind die **Schwefelsäure** und die **schweflige Säure**.

Diese Verbindungen als Anhydride sind:

S_2O_2	enthaltend	auf 32	Theile Schwefel	16	Theile	Sauerstoff.	
S_5O_5	„	„ 32	„	„ 16	„	„	
S_4O_5	„	„ 32	„	„ 20	„	„	
S_3O_5	„	„ 32	„	„ 16,6	„	„	
S_2O_5	„	„ 32	„	„ 40	„	„	
$S\,O_2$	„	„ 32	„	„ 32	„	„	
$S\,O_3$	„	„ 32	„	„ 48	„	„	

Es werden hier nur die drei wichtigeren Säuren S_2O_2, SO_2 und SO_3 speciell abgehandelt werden. Die Namen der vorstehenden Säuren sind:

S_2O_2 unterschweflige oder dithionige Säure,
S_5O_5 dreifachgeschwefelte Unterschwefelsäure oder Pentathionsäure,
S_4O_5 zweifachgeschwefelte Unterschwefelsäure oder Tetrathionsäure,
S_3O_5 geschwefelte Unterschwefelsäure oder Trithionsäure,
S_2O_5 Unterschwefelsäure oder Dithionsäure,
$S\,O_2$ schweflige Säure,
$S\,O_3$ Schwefelsäure.

Unterschweflige oder dithionige Säure (S_2O_2 oder $H_2S_2O_3$).

Unterschweflige oder dithionige Säure.

Man kennt diese Säure im isolirten Zustande nicht, sondern nur in Form von Salzen. Das unterschwefligsaure Natrium, als Beispiel eines Hyposulfites oder Dithionites, wird z. B. dargestellt, indem man die Lösung eines schwefligsauren Salzes mit Schwefelblumen digerirt ($Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$) oder in siedende Natronlauge Schwefel einträgt; es bildet sich ein Gemenge von unterschwefligsaurem Natrium mit Fünffach-Schwefelnatrium ($6\,NaOH + 12\,S = Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2S_5 + 3\,H_2O$). Unterschwefligsaures Natrium entsteht ferner, wenn man eine wässerige Lösung von Zweifach-Schwefelnatrium an der Luft stehen lässt ($Na_2S_2 + 3\,O = Na_2S_2O_3$) oder Zink und Eisen in wässriger schwefliger Säure löst ($2\,Fe + 3\,H_2SO_3 = FeS_2O_3 + FeSO_3 + 3\,H_2O$). In neuerer Zeit stellt man das unterschwefligsaure Natrium im Grossen aus den sogenannten Sodarückständen dar. Man benutzt das Natriumsalz wegen seiner Eigenschaft mit Silberoxyd ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz zu bilden und frischgefälltes Chlorsilber und Jodsilber aufzulösen, um in der Daguerreotypie und Photographie nach

der Herstellung der Bilder das vom Lichte nicht veränderte Jodsilber von der Silber- oder Glasplatte oder dem Papier zu entfernen; es dient ferner zur Beseitigung des Chlors aus gebleichten Gegenständen, wie z. B. aus der Papiermasse in der Papierfabrikation und aus Badeschwämmen. Dieser Eigenschaft wegen ist die Lösung von unterschwefligsaurem Natrium unter dem Namen Antichlor bekannt.

Antichlor.

Mit Säuren übergossen zerfallen die unterschwefligsauren Salze in schweflige Säure und in Schwefel, der sich in feinzertheilter Gestalt als Schwefelmilch ausscheidet, sowie in das der zugesetzten Säure entsprechende Salz:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3 + S.$$

Wird eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung einiger Metalloxyde z. B. des Quecksilberoxydes mit unterschwefligsaurem Natrium versetzt, so bildet sich Schwefelmetall; andere Metalloxyde z. B. Zinnoxyd werden auf diese Weise nicht gefällt. Antimonoxyd wird als carmoisinrothes Oxysulfuret (Antimonzinnober) gefällt. Jod löst sich in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium unter Bildung von Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium, eine Reaction, von der man in der Titriranalyse ausgedehnten Gebrauch macht.

Schweflige Säure (SO_2 oder H_2SO_3).

Schweflige Säure.

Die schweflige Säure als Anhydrid kommt sowohl gasförmig als auch in Wasser gelöst in der Natur in der Nähe von Vulkanen vor. Sie ist ein coërcibles, farbloses Gas von stechendem, erstickendem Geruch und starkem unangenehmem Geschmacke. Das spec. Gewicht derselben ist 2,247. Bei einer Temperatur von — 10° oder einem Drucke von 4 — 5 Atmosphären wird sie flüssig und stellt alsdann eine farblose, durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit dar, welche bei — 10° siedet und beim Verdampfen bedeutende Temperaturerniedrigung erzeugt, so dass Quecksilber zum Gefrieren gebracht werden kann. Die flüssige schweflige Säure erstarrt bei — 79° zu einer schneeähnlichen Masse. Das Gas röthet Lakmustinktur sehr stark, diese Färbung verschwindet aber nach und nach fast gänzlich. Wasser absorbirt 75 Volumen schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur, Weingeist nimmt noch weit mehr auf. Die wässerige Lösung verändert sich sehr schnell an der Luft; indem sie daraus Sauerstoff anzieht, geht sie in Schwefelsäure

über. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich in der Kälte dünne Krystallschuppen ab, die aus einem Hydrat der schwefligen Säure ($H_2SO_3 + 14 H_2O$) bestehen. Bei hoher Temperatur wird die schweflige Säure von den meisten Metalloïden zersetzt, so bildet der Wasserstoff Schwefel und Wasser, der Kohlenstoff Schwefel und Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Chlor dagegen bildet mit der schwefligen Säure unter Mitwirkung des Sonnenlichtes eine saure Flüssigkeit, Chlorschwefelsäure; mit wässeriger schwefliger Säure und Chlor bilden sich Schwefelsäure und Salzsäure; die schweflige Säure reducirt Goldchlorid zu metallischem Gold, Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, Chromsäure zu Chromoxyd, Arsensäure zu arseniger Säure, selenige Säure und tellurige Säure zu Selen und Tellur. Mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser zusammengebracht bilden sich Schwefel, Wasser und Pentathionsäure; Wasserstoffgas im Augenblicke des Freiwerdens führt die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff und Wasser über. Zink löst sich in wässeriger schwefliger Säure ohne Gasentwickelung auf. Jod oxydirt verdünnte wässerige schweflige Säure zu Schwefelsäure. Schwefligsaures Gas wird durch Bleisuperoxyd vollständig unter Bildung von schwefelsaurem Blei absorbirt ($SO_2 + PbO_2 = PbSO_4$).

Darstellung von schwefliger Säure.

Häufig wird die schweflige Säure durch Zersetzen der Schwefelsäure dargestellt. Zu diesem Zwecke übergiesst man Quecksilber oder Kupfer in einem Kolben mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffes eines Theils der Schwefelsäure, während ein anderer Theil der Säure sich mit dem entstandenen Oxyde zu schwefelsaurem Quecksilber oder Kupfer vereinigt; die entstandene schweflige Säure entweicht gasförmig:

$$Hg + 2 H_2SO_4 = HgSO_4 + H_2SO_3 + H_2O.$$

In Fabriken ersetzt man häufig das Metall durch Holz oder Kohle, in diesem Falle erhält man aber die schweflige Säure mit Kohlensäure verunreinigt. Will man das Gas als wässerige schweflige Säure anwenden, so ist diese Methode nicht nachtheilig, weil in dem Verhältnisse, als das Wasser mit schwefliger Säure gesättigt wird, die Kohlensäure entweicht:

$$2 H_2SO_4 + C = 2 H_2SO_3 + CO_2.$$

Schwefelsäure, concentrirte, mit Schwefel erhitzt, giebt ebenfalls schweflige Säure:

$$2 H_2SO_4 + S + H_2O = 3 H_2SO_3.$$

Man erhält die schweflige Säure als Anhydrid ferner durch Erhitzen von $5^1/_2$ Th. Braunstein (Mangansuperoxyd) mit 4 Th. Schwefel. Es entweicht schweflige Säure, während Schwefelmangan zurückbleibt, das sich zur Darstellung von Schwefelwasserstoff anwenden lässt:

$$MnO_2 + 2\,S = MnS + SO_2.$$

Durch Erhitzen von schwefelsaurem Zink erhält man ebenfalls schweflige Säure als Anhydrid (und Sauerstoffgas):

$$ZnSO_4 = SO_2 + O + ZnO.$$

Auch durch Ueberhitzen von Schwefelsäuredämpfen bildet sich schweflige Säure:

$$H_2SO_4 = SO_2 + O + H_2O.$$

Dass man die schweflige Säure auch durch Verbrennen des Schwefels an der Luft oder in Sauerstoff erhalten kann, ist bereits erwähnt worden. Zum Bleichen und zur Fabrikation der englischen Schwefelsäure stellt man die schweflige Säure durch Verbrennen des Schwefels oder gegenwärtig meist durch Rösten von Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende oder ähnlichen Schwefelmetallen dar.

Darstellung von flüssiger schwefliger Säure.

Will man flüssige schweflige Säure durch Condensation darstellen, so trocknet man das Gas, indem man dasselbe durch ein mit geschmolzenem Chlorcalcium angefülltes Rohr und dann in einen Kolben leitet, der in einer Frostmischung, z. B. in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz steht. In diesem Kolben verdichtet sich das schwefligsaure Gas zu einer Flüssigkeit.

Sulfite od. schwefligsaure Salze.

Die schweflige Säure verbindet sich mit den Basen zu den schwefligsauren Salzen oder Sulfiten, die als Neutralsalze geruchlos, als saure Salze von demselben Geruch, wie die Säure sind; sie sind meistens unlöslich und gehen an der Luft leicht in schwefelsaure Salze über. Durch Erwärmen mit starker Salpetersäure, durch Chlor, unterchlorige Säure und Jod werden sie, ohne dass eine Abscheidung von Schwefel stattfindet, in schwefelsaure Salze übergeführt. Aus den schwefligsauren Salzen wird die schweflige Säure durch stärkere Säuren unter Aufbrausen ausgetrieben. Die schwefligsauren Alkalien geben mit Chlorbarium einen weissen Niederschlag, der sich nicht in Wasser, leicht in Salzsäure löst; mit essigsaurem Blei entsteht weisses, in verdünnter Schwefelsäure leicht lösliches, schwefligsaures Blei; mit salpetersaurem Quecksilber bildet sich ein grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber, mit salpetersaurem Silber ein weisser Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter Reduction zu metallischem Silber schwärzt.

Anwendung der schwefligen Säure. Wegen der Eigenschaft der schwefligen Säure, sauerstoffhaltigen Körpern Sauerstoff zu entziehen und in Schwefelsäure überzugehen, wird dieselbe häufig bei chemischen Operationen als Reductionsmittel angewendet; auf dieser Eigenschaft der schwefligen Säure beruht auch das Schwefeln des Weines; die durch Verbrennen des Schwefels entstandene schweflige Säure soll der in dem Wein aufgelösten atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, um ersteren dadurch haltbar zu machen. Wie wir später in der Chemie der organischen Verbindungen sehen werden, ist eine sehr geringe Menge atmosphärischer Luft hinreichend, um die Essiggährung des Weines, d. h. die Umwandlung des Alkohols des Weines in Essigsäure durch Oxydation einzuleiten. Nach einer anderen Ansicht wirkt die schweflige Säure auf den Wein dadurch conservirend, dass die Wirkung des Fermentes gemässigt wird.

Schwefeln des Weines.

Die schweflige Säure dient ferner zum Bleichen; man wendet hierzu entweder die gasförmige oder die in Wasser gelöste Säure an, sie dient vorzugsweise zum Bleichen von Seide, wollenem Garne, Stroh- und Korbgeflechten, zur Entfernung von Obst- und Weinflecken aus leinenem Zeug u. s. w. Manche Pflanzenfarben werden durch schweflige Säure nicht gebleicht, sondern nur heller gemacht; manche derselben verschwinden, kommen aber wieder zum Vorschein. Das Bleichen mit schwefliger Säure beruht in den meisten Fällen auf dem Umstande, dass die schweflige Säure mit vielen Farbstoffen farblose Verbindungen eingeht, in welchen aber die Farbe nicht zerstört ist. Eine rothe Rose z. B. kann durch schweflige Säure gebleicht werden, bringt man aber dieselbe in Wasser, das etwas Schwefelsäure enthält, so kommt die rothe Farbe wieder hervor.

Schwefelsäure.

(SO_3 als Anhydrid; H_2SO_4 als englische Schwefelsäure.)

Schwefelsäure. Die Schwefelsäure ist die höchste Oxydationsstufe des Schwefels. Im wasserfreien Zustande kommt sie nicht in der Natur vor, mit Wasser verbunden findet sie sich im Wasser des Essigflusses (Rio Vinagre) in Südamerika, ferner in einigen Gewässern in Tenessee, auf Java und in Italien. In Form von Salzen bildet sie zahlreiche Mineralien, so den Gyps, den Anhydrit, den Kieserit, den Kainit, den Schwerspath, den Cölestin und den Bleivitriol.

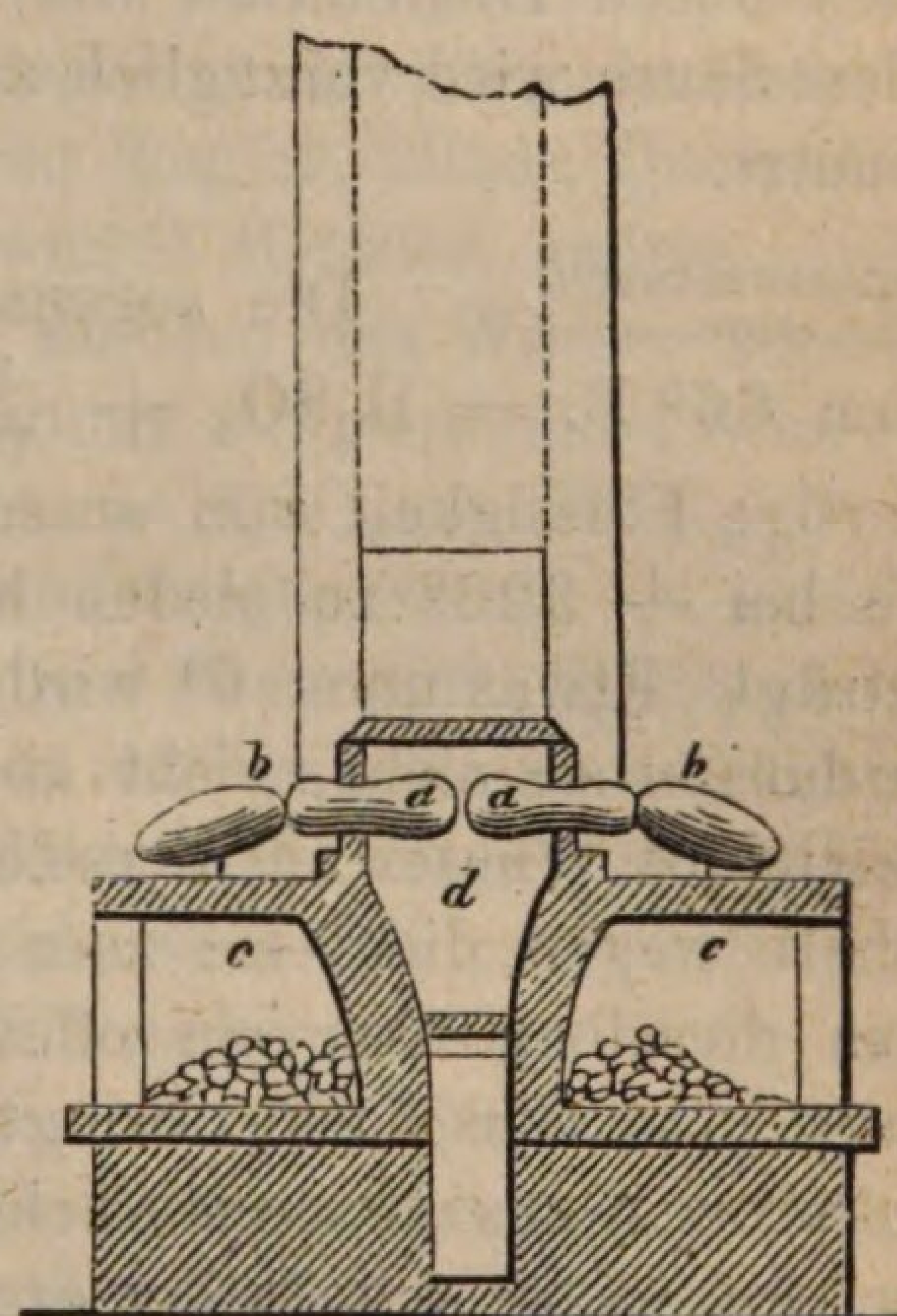
Die Schwefelsäure kann fest und flüssig, d. h. wasserfrei und wasserhaltig als Hydrat vorkommen. Die wasserhaltige Schwefelsäure oder das Schwefelsäurehydrat ist unter dem Namen rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl und englische Schwefelsäure bekannt.

Wasserfreie Schwefelsäure.

Wie schon erwähnt worden ist, kann man Schwefelsäure nicht direct durch Zusammenbringen der Elemente darstellen. Stets entsteht sie durch Oxydation der schwefligen Säure ($SO_2 + O$).

Wenn man das rauchende Vitriolöl in einer Retorte erhitzt und eine Vorlage anbringt, die man stark abkühlt, so geht wasserfreie Schwefelsäure über, die sich in der Vorlage zu einer asbestartigen Masse verdichtet. Das rauchende Vitriolöl besteht zum grössten Theile aus einer Lösung von Schwefelsäureanhydrid SO_3 in H_2SO_4, beim Erhitzen zerfällt es in SO_3, die in die Vorlage übergeht, während H_2SO_4 in der Retorte zurückbleibt.

Fig. 38.



Das Schwefelsäureanhydrid SO_3 ist fest, weiss, undurchsichtig, dem Schnee ähnlich und von ätzendsaurem Geschmacke. Mit Wasser zusammengebracht erzeugt sie ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen in Wasser taucht. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Schwefelsäure ist sehr veränderlich; gleich nach dem Erstarren schmilzt sie bei etwa $+18^0$, während länger schon erstarrte Säure selbst bei 100^0 noch nicht vollständig schmilzt. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich. In einem Porcellanrohre bis zum Rothglühen erhitzt, zerfällt sie in schweflige Säure und Sauerstoff. An der Luft verbreitet sie weisse Dämpfe und zerfliesst endlich zu wässeriger Schwefelsäure. Mit Schwefel zusammengebracht, giebt sie eine grüne Färbung und die Säure geht in schweflige Säure über: mit Jod entsteht eine grünliche Flüssigkeit. Indig löst sich in ihr mit prächtig purpurrother Farbe auf, die auf Zusatz von Wasser in eine blaue übergeht.

Nordhäuser Schwefelsäure.

Die nordhäuser Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder das Vitriolöl ist eine ölartige Flüssigkeit

von gelblicher oder auch brauner Farbe, schwachem stechenden Geruche und 1,9 spec. Gewicht. Sie ist ein veränderliches Gemenge von Schwefelsäureanhydrid und der Verbindung H_2SO_4. Man stellt sie dar (Fig. 38, S. 89), indem man calcinirten Eisenvitriol (schwefelsaures Eisen) aus eisernen Retorten *a* destillirt, deren Hälse in die Mündungen der Vorlagen *b b* gehen; in der beistehenden Figur ist *d* der Feuerungsraum und *c c* ein Entwässerungsraum für den Eisenvitriol; ein Theil der Schwefelsäure wird zersetzt, indem sich schweflige Säure bildet, während der freigewordene Sauerstoff das Oxydul in Oxyd verwandelt. Das Oxyd bleibt als rothe Masse in der Retorte zurück und heisst Colcothar oder Caput mortuum vitrioli. Die Säure geht als Flüssigkeit in die Vorlage. Man stellt sie jetzt auch durch Destillation von zweifach-schwefelsaurem Natrium dar. Diese Säure wird vorzüglich zur Auflösung des Indigs in der Färberei benutzt.

Englische Schwefelsäure.

Die sogenannte englische Schwefelsäure (von 66° B. = $H_2SO_4 + \frac{1}{12} H_2O$) stellt eine farb- und geruchlose, ölartige Flüssigkeit von ausserordentlich ätzendem Geschmacke dar, die bei + 326° zu sieden beginnt und deren spec. Gewicht 1,843 beträgt. Etwas unter 0° wird sie fest. Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet sie nicht, zieht aber an feuchter Luft das 15fache ihres Gewichtes Wasser aus derselben an. Dieser hygroskopischen Eigenschaft wegen dient sie zum Austrocknen vieler Substanzen, indem man dieselben über ein offenes Gefäss mit englischer Schwefelsäure unter eine Glasglocke bringt (Trockenapparat). Mit organischen Substanzen zusammengebracht, entzieht sie denselben ebenfalls Wasser, indem sie den in der organischen Substanz enthaltenen Wasserstoff und Sauerstoff mit einander vereinigt, und scheidet die Kohle aus diesen Körpern ab; sie verkohlt also dieselben. Daher kommt häufig die gelbe oder braune Farbe der Schwefelsäure, da zufällig in dieselbe gefallene organische Substanzen oder der organische Staub der Atmosphäre Kohle abgeben. Die wasserentziehende Eigenschaft der Schwefelsäure sahen wir bis jetzt angewendet bei der Bereitung des Kohlenoxydgases und des Kohlenwasserstoffgases (Leuchtgases). In der Folge werden wir diese Eigenschaft noch häufig angewendet sehen. Wenn man Schwefelsäure mit Wasser mengt, so findet bedeutende Wärmeentwickelung statt, und das Gemenge nimmt ein kleineres Volumen ein, als die beiden Flüssigkeiten vor der Mischung. Bringt man z. B. vier Theile Schwefelsäure mit einem Theile Schnee

oder gestossenem Eis zusammen, so erhöht sich die Temperatur beträchtlich, verfährt man aber umgekehrt und bringt man vier Theile Schnee mit einem Theil Schwefelsäure zusammen, so bemerkt man eine Temperaturerniedrigung, die bis — 20° betragen kann. Dieser Unterschied rührt daher, dass in dem ersten Falle eine Verbindung vor sich geht, bei der stets Wärme sich entwickelt, während in dem zweiten Falle der Schnee, um aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen zu können, eine weit grössere Wärmemenge, als die aus der chemischen Einwirkung entstehende ist, braucht. Einige Metalloïde wie der Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor zersetzen die Schwefelsäure in der Wärme und verwandeln dieselbe in schweflige Säure. Gewisse Metalle zersetzen die Schwefelsäure so, dass die eine Hälfte derselben in Sauerstoff und schweflige Säure zerfällt, während die andere mit dem neu entstandenen Oxyde schwefelsaures Salz bildet; zu diesen Metallen gehören Kupfer, Silber, Quecksilber. Verdünnte Säure verhält sich mit gewissen Metallen anders, indem sich hierbei nicht die Schwefelsäure, sondern das Wasser zersetzt; man erinnere sich der Wasserstoffbereitung aus verdünnter Schwefelsäure und Eisen oder Zink, wo $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$. Ueberhitzt man die Dämpfe des Schwefelsäurehydrates, so zerfallen dieselben in Wasser, schweflige Säure und Sauerstoff ($H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O$. Die Schwefelsäure, eine zweibasische Säure, ist eine der stärksten Säuren; sie macht aus ihren Verbindungen in der Kälte oder in der Wärme die Essigsäure, Kohlensäure, Salzsäure, Salpetersäure, Stearinsäure und überhaupt alle organischen Säuren frei; dagegen wird sie in der Hitze ausgetrieben von der Phosphorsäure und Borsäure.

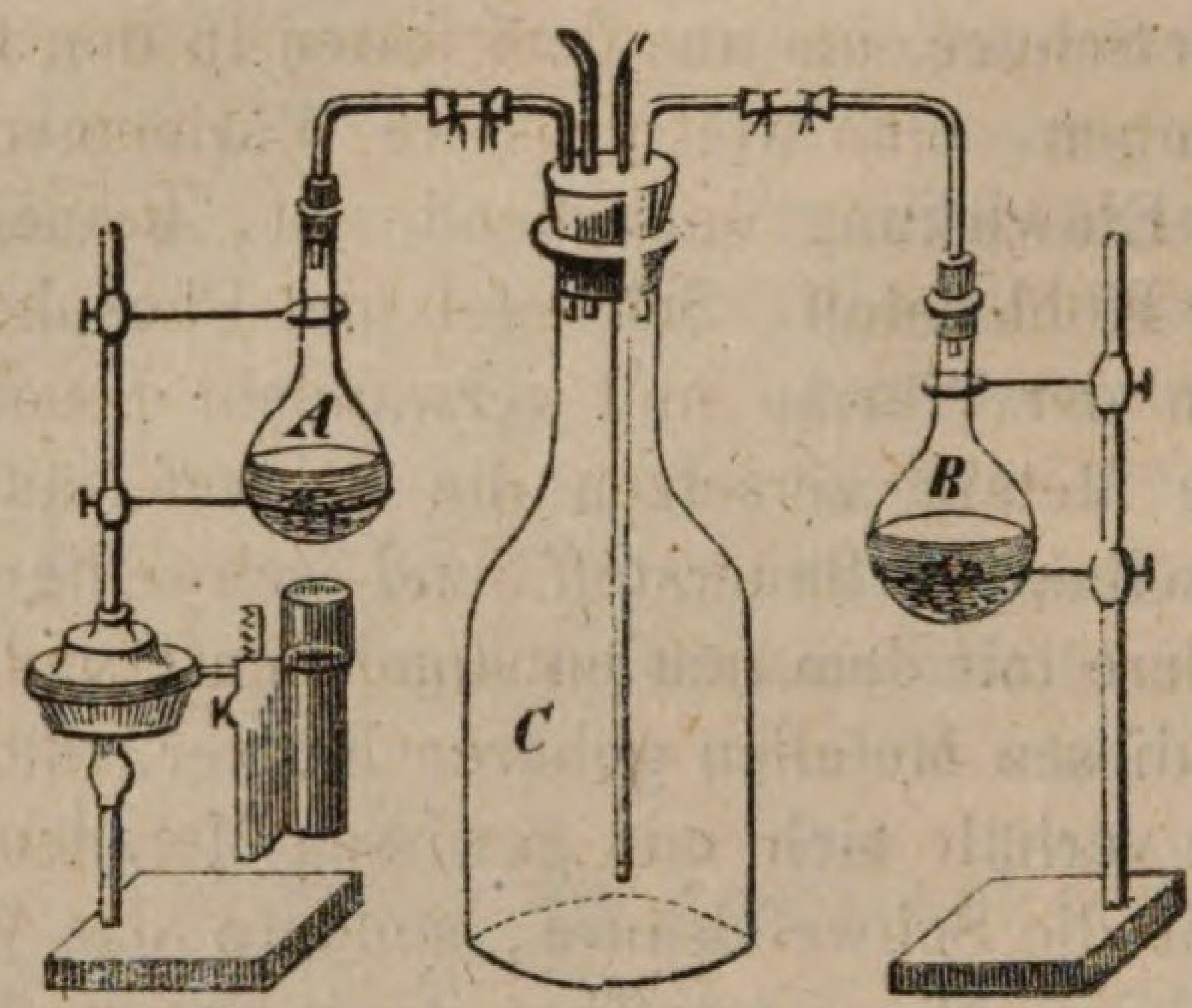
Darstellung der engl. Schwefelsäure.

Die Darstellung der englischen Schwefelsäure beruht darauf, dass, wenn schweflige Säure mit Stickoxyd und feuchter atmosphärischer Luft gemengt wird, das Stickoxyd der atmosphärischen Luft Sauerstoff entzieht und in salpetrige Säure übergeht, welche ihren Sauerstoff an die schweflige Säure abgiebt und darum wieder zu Stickstoff reducirt wird. Die neuentstandene Schwefelsäure verbindet sich mit den Wasserdämpfen zu wasserhaltiger Schwefelsäure.

Dieser Versuch lässt sich leicht anstellen, wenn man aus einem Entwickelungsapparate *A* (Fig. 39, S. 92) schweflige Säure, die man durch Erhitzen von Quecksilber oder Kupfer mit Schwefelsäure erhalten hat, in einen grossen Kolben *C* eintreten lässt, auf dessen Boden sich etwas warmes Wasser befindet. Sobald der Kolben hinreichend schweflige Säure enthält, lässt man Stickstoffgas, das man

in dem Apparat *B* durch Uebergiessen von Kupferblech mit Salpetersäure entwickelt hat, in den Kolben treten, welches sich sogleich in rothe Dämpfe von salpetriger Säure verwandelt. Diese werden durch die vorhandene schweflige Säure unter Schwefelsäurebildung zersetzt.

Fig. 39.

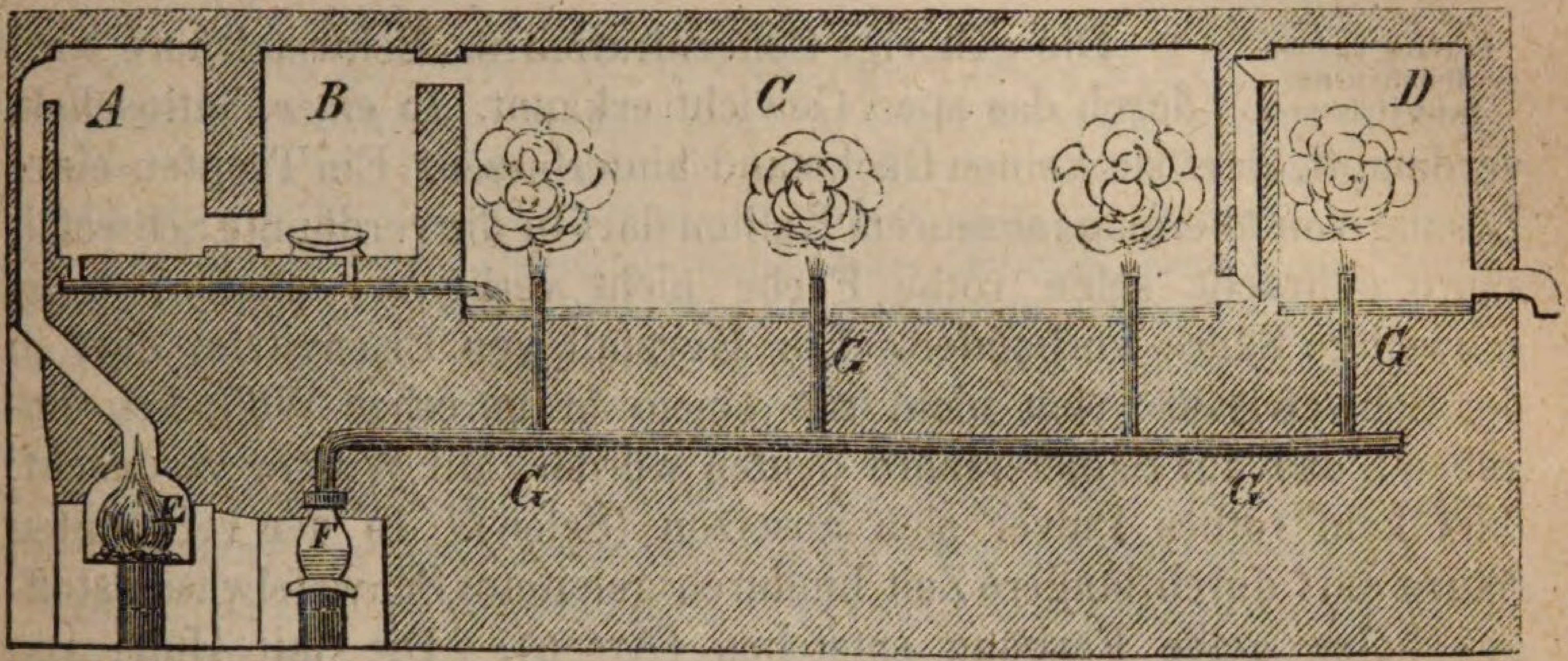


Eine kleine Menge Stickstoff kann zur Umwandlung einer grossen Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure dienen, vorausgesetzt natürlich, dass fortwährend atmosphärische Luft in hinreichender Menge vorhanden ist.

Im Grossen ist der Vorgang derselbe, nur bedient man sich keiner Glasgefässe, sondern wendet dazu grosse aus Bleiblech construirte Kammern an. Im Wesentlichen besteht die Methode im Grossen darin, dass man schweflige Säure, die man durch Verbrennen des Schwefels an der atmosphärischen Luft oder in neuerer Zeit meist durch Rösten von Schwefelkies oder anderen Schwefelmetallen erzeugt hat, in eine Bleikammer treten lässt, deren Boden etwas geneigt ist. Das zur Bildung der Schwefelsäure erforderliche Stickoxyd stellte man früher dar, indem man entweder Salpetersäure auf Zucker oder Stärke einwirken liess, wobei sich als Nebenproduct Oxalsäure bildet, oder indem man den Schwefel vor dem Verbrennen mit Chilisalpeter (salpetersaurem Natrium) mengt. In letzterem Falle bildet sich zu gleicher Zeit mit der schwefligen Säure Stickoxyd, welche gemeinschaftlich in die Bleikammer einströmen, während als Rückstand in dem Gefässe schwefelsaures Natrium zurückbleibt. Zu gleicher Zeit strömen Wasserdämpfe in die Bleikammer ein, um die entstandene Schwefelsäure aufzunehmen.

Das jetzt allgemein angewendete Verfahren der Schwefelsäurefabrikation wird aus beistehender Skizze (Fig. 40) deutlich werden. Es besteht darin, dass man die durch Verbrennen des Schwefels oder durch Rösten von Schwefelkies (Pyrit) erzeugte schweflige Säure erst

Fig. 40.



in eine Kammer *A* und von da aus in eine zweite *B* leitet, in welcher sich weite offene Gefässe mit concentrirter Salpetersäure befinden. Die schweflige Säure reducirt hierbei die Salpetersäure zu Stickoxyd und verwandelt sich dadurch in Schwefelsäure ($H_2SO_3 + HNO_3 = H_2SO_4 + NO + H_2O$). Das Stickoxyd wird bei Gegenwart von Luft und Wasser zu salpetriger Säure oxydirt ($NO + H_2O +$ Luft $= HNO_2$), wobei letztere mit schwefliger Säure wieder Schwefelsäure bildet u. s. w., so dass der Process ununterbrochen fortgeht. In der Kammer *C* geht die eigentliche Schwefelsäurebildung vor sich, der Boden derselben ist mit verdünnter Schwefelsäure bedeckt, damit die Bleiplatten durch die Salpetersäure nicht angegriffen werden. Die in allen Kammern *A*, *B*, *C* und *D* entstandene Schwefelsäure läuft in der grossen, etwas tiefer gelegenen Kammer *C* zusammen. Es muss stets für Luftzug gesorgt werden, damit die eine Hauptbedingung, die atmosphärische Luft, nie mangele. Das zur Bildung nothwendige Wasser wird aus dem Dampfkessel *F* als Dampf entwickelt und durch die Röhren *G G* in die Bleikammern geführt.

Destillirte Schwefelsäure. Die auf diese Weise entstandene Schwefelsäure ist aber sehr verdünnt; man befreit sie von dem überschüssigen Wasser durch Abdampfen erst in Blei- und dann in Platin- oder Glasgefässen, bis sie ein spec. Gewicht von 1,848 zeigt. Da die gewöhnliche

Säure stets etwas schwefelsaures Blei und andere nicht flüchtige Bestandtheile enthält, so wird sie durch Destillation gereinigt; die Schwefelsäure zeigt beim Sieden ein lebhaftes Stossen, was das Zerbrechen der gläsernen Destillirgefässe zur Folge haben kann; dieses Stossen lässt sich vermeiden, wenn man in die gläserne Retorte einen zusammengewickelten Platindraht oder Stückchen von Sandstein bringt.

Prüfung auf die Reinheit der Schwefelsäure.

Die gehörige Concentration der Schwefelsäure wird durch das spec. Gewicht erkannt. In einer Platinschale verdampft, darf sie keinen Rückstand hinterlassen. Ein Tropfen einer Lösung von übermangansaurem Kalium darf in die verdünnte Schwefelsäure gebracht seine rothe Farbe nicht verlieren, ausserdem ist schweflige Säure vorhanden. Ein Krystall von Eisenvitriol darf in der Schwefelsäure sich nicht mit einem braunrothen Wölkchen umgeben, das auf Salpetersäure deuten würde. Mit Wasser vermischt, darf kein rothes Pulver sich absetzen (Selen). In der verdünnten Säure darf durch längere Zeit hindurch geleitetes Schwefelwasserstoffgas keine gelbe Färbung entstehen (Arsen). Die mit Hülfe von Schwefelkies dargestellte Schwefelsäure ist nicht selten thalliumhaltig.

Anwendung der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure ist ohne Widerrede eine von denjenigen Substanzen der Chemie, die am meisten Anwendung finden. Man verwendet sie zur Darstellung unzähliger chemischer, pharmaceutischer und technischer Präparate (Glaubersalz, Soda, Phosphor, Salpetersäure, Salzsäure, Chlor, Kohlensäure in den Mineralwasserfabriken, Alaun, Vitriol, Nitroglycerin, Nitrobenzol), in der Färberei, in den Düngerfabriken, in der Kattundruckerei, zum Beizen des Gusseisens; wegen ihrer Eigenschaft, gewisse organische Körper zu verkohlen, zur Raffinirung des Oeles; zur Scheidung gewisser Metalle und namentlich zur Scheidung des Silbers vom Golde (Affinirungsprocess) u. s. w.

Verbindungen der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure verbindet sich mit den Basen zu den schwefelsauren Salzen oder Sulfaten. Im Allgemeinen lässt sich annehmen, dass die Schwefelsäure die grösste Verwandtschaft zu den Basen hat und selten durch eine andere Säure auf nassem Wege ausgetrieben werden kann. Die neutralen schwefelsauren Salze im Wasser löslich, ausgenommen das schwefelsaure Barium, Strontium, Calcium und Blei, von denen sich das erste nicht, die drei übrigen nur schwierig lösen. In Alkohol sind sie sämmtlich unlöslich. Sie bildet neutrale und saure Salze.

Erkennung der Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure lässt sich leicht an den oben angegebenen Eigenschaften erkennen. In höchst verdünntem Zustande oder in Verbindung mit Basen erkennt man sie leicht daran, dass aus der wässerigen Lösung die Schwefelsäure durch ein Bariumsalz als weisser aus schwefelsaurem Barium bestehender Niederschlag gefällt wird, der sich weder in siedendem Wasser, noch in Säuren löst.

Uebrige Schwefelsäuren. Die Unterschwefelsäure oder Dithionsäure, als Anhydrid S_2O_5, in wässeriger Lösung $H_2S_2O_6$, bildet sich, wenn schweflige Säure mit Mangansuperoxyd in Berührung kommt ($2\,MnO_2 + 3\,SO_2 = MnSO_4 + MnS_2O_6$); sie entsteht aus schwefliger Säure und Eisenoxyd. Als Hydrat erhält man sie, indem man das Bariumsalz durch Schwefelsäure zersetzt. Dasselbe erscheint als farblose, geruchlose, saure Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen sehr leicht in schweflige Säure und Schwefelsäure zerlegt. Eine ähnliche Zerlegung erleiden die Salze dieser Säure. Die Unterschwefelsäure unterscheidet sich von der schwefligen Säure und Schwefelsäure durch die Löslichkeit ihres Bariumsalzes, von der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure dadurch, dass Silber- und Quecksilbersalze keinen Niederschlag und Säuren keinen Absatz von Schwefel bewirken.

Die einfach geschwefelte Unterschwefelsäure oder Trithionsäure S_3O_5 oder $H_2S_3O_6$ kann im wasserhaltigen Zustande einige Zeit bestehen, gehört aber doch zu den zersetzbarsten Substanzen. Sie entsteht, wenn eine Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kalium mit Schwefelblumen digerirt wird:

$$4\,KHSO_3 + 2\,S = K_2S_3O_6 + K_2SO_3 + H_2O.$$

Es scheiden sich Krystalle von trithionsaurem Kalium aus, welche man durch Weinsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure oder Ueberchlorsäure zersetzt. Diese Säure entsteht ferner durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Auflösung von unterschwefligsaurem Kalium:

$$2\,K_2S_2O_3 + 3\,SO_2 = 2\,K_2S_3O_6 + S.$$

Das Hydrat dieser Säure ist wasserhell, von wenig saurem, etwas bitterlichem Geschmacke und zerfällt beim Erwärmen in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. Charakteristisch für die Trithionsäure ist der schwarze Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilber. Die Salze geben beim Kochen mit schwefelsaurem Kupfer Schwefelkupfer und schweflige Säure. Einfach-Schwefelkalium wandelt dieselbe in Hyposulfite um, ohne Schwefelabscheidung ($K_2S_3O_6 + K_2S = 2\,K_2S_2O_3$).

Die zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure oder Tetrathionsäure S_4O_5 oder $H_2S_4O_6$ bildet sich in Verbindung mit Basen, wenn eine Lösung eines unterschwefligsauren Alkalisalzes mit Jod gesättigt wird ($2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$), oder beim Zusammenbringen eines Eisenoxydsalzes mit unterschwefligsaurem Natrium; oder aus Pentathionsäure und Bleisuperoxyd. Das aus dem Bariumsalze durch Schwefelsäure abgeschiedene Hydrat ist wasserhell, geruchlos, sehr sauer und erleidet beim Erwärmen eine ähnliche Zersetzung wie die vorhergehende Säure. Schwefelsaures Kupfer giebt beim Kochen mit tetrathionsauren Salzen kein Schwefelkupfer, Kali giebt keinen Niederschlag von Schwefel Salpetersaures Quecksilber erzeugt einen gelben Niederschlag.

Die dreifach geschwefelte Unterschwefelsäure oder Pentathionsäure S_5O_5 oder $H_2S_5O_6$ entsteht durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff:

$$5\,H_2SO_3 + 5\,SH_2 = H_2S_5O_6 + 5\,S + 5\,H_2O.$$

Sie erscheint in wässeriger Lösung als Flüssigkeit von saurem, zugleich etwas bitterem Geschmack, ohne Geruch und Farbe. Ueber 80° erhitzt, zerfällt sie in schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel. Schwefelwasserstoff zersetzt sie langsam unter Abscheidung von Schwefel. Kali giebt in den Lösungen der Säure fast augenblicklich einen Niederschlag von Schwefel, eine Reaction, durch welche die Pentathionsäure leicht von der Tetrathionsäure unterschieden werden kann, weil auf letztere Kali nicht einwirkt. Mit starken Basen gekocht, geht die Pentathionsäure in unterschweflige Säure über, indem sich die Elemente derselben anders gruppiren:

$$2\,K_2S_5O_6 + 6\,KOH = 5\,K_2S_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Bleisuperoxyd verwandelt in der Wärme die Pentathionsäure vollständig in Tetrathionsäure:

$$4\,H_2S_5O_6 + 5\,PbO_2 = 5(PbS_4O_6) + 4\,H_2O.$$

Verbindungen des Schwefels mit dem Wasserstoff.

Fernere Verbindungen des Schwefels.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Wasserstoff zu zwei Verbindungen, dem Wasserstoffsupersulfid H_2S_2 und dem Schwefelwasserstoff H_2S.

Wasserstoffsupersulfid.

Das Wasserstoffsupersulfid H_2S_2 oder HS.SH entsteht, wenn man eine Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium in Salzsäure giesst:

$$S_2K_2 + 2\,ClH = 2\,KCl + H_2S_2,$$

wobei die Flüssigkeit milchig wird. Er erscheint als eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit, die eigenthümlich widrig riecht, bitterlichsüss schmeckt, auf der Haut einen weissen Fleck erzeugt und in seinen Eigenschaften eine gewisse Aehnlichkeit mit Wasserstoffsuperoxyd besitzt. Mit Wasser zusammengebracht zersetzt er sich unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.

Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid, die Hydrothionsäure oder die Schwefelwasserstoffsäure H_2S (analog dem Wasser aus H(SH) bestehend) findet sich in der Natur in vulkanisirten Gegenden und in gewissen Mineralwässern, die man mit dem Namen Schwefelwässer bezeichnet, zu ihnen gehört z. B. das Aachner Wasser. Er entsteht ferner bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Körper, wie des Eiweisses, des Fibrins, des Caseïns u. s. w.

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff erscheint als ein farbloses coërcibles Gas von unangenehmem Geruch nach faulen Eiern und bitterem Geschmacke. Brennende Körper löschen in demselben aus, Thiere werden durch dasselbe getödtet. Es ist brennbar und verbrennt mit blassblauer Flamme zu Wasser und schwefliger Säure, gewöhnlich scheidet sich dabei etwas Schwefel aus. Das spec. Gewicht dieses Gases beträgt 1,178. Bei einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären wird das Gas flüssig und bildet eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,9 spec. Gewichte. Wasser löst 3 Volumen Schwefelwasserstoffgas und Alkohol 6 Volumen desselben auf. Die wässerige Auflösung verändert sich schnell an der Luft, es bildet sich unter Schwefelabsatz Wasser. Wenn man wasserhaltigen Alkohol bis auf — 20° abkühlt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt, so bilden sich farblose Krystalle von Schwefelwasserstoffhydrat, die aber bei der geringsten Wärme unter Aufbrausen zerstört werden.

Das Schwefelwasserstoffgas ist sehr giftig. Einige Blasen dieses Gases in einem Zimmer verbreitet reichen hin, um bei einzelnen Individuen Ohnmacht zu bewirken. Das beste Mittel, den Geruch zu zerstören, ist Räucherung mit Chlorgas; das Chlor entzieht dem Schwefelwasserstoff den Wasserstoff und bildet mit demselben Chlorwasserstoff, während Schwefel abgeschieden wird ($H_2S + Cl_2 = 2\,HCl + S$). Durch Jod und Brom wird der Schwefelwasserstoff ebenfalls unter Bildung von Jod- und Bromwasserstoffsäure zersetzt. Mit wässeriger schwefliger Säure zusammengebracht bildet er Schwefel und Wasser ($SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S$). Durch die Metalle wird das Schwefelwasserstoffgas in der Hitze so zersetzt, dass Wasserstoff entweicht und Schwefelmetalle sich bilden. Sauerstoffsäuren, die leicht ihren Sauerstoff abgeben, wie die Untersalpetersäure, zersetzen den Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur. Fast alle Metalloxyde werden durch Schwefelwasserstoff so zersetzt, dass sich Schwefelmetall und Wasser bildet.

Darstellung des Schwefelwasserstoffs. Man stellt Schwefelwasserstoffgas dar durch Uebergiessen von Schwefeleisen (FeS) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Bei Anwendung der Schwefelsäure ist der Vorgang:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + SH_2$$

und bei Anwendung von Salzsäure:

$$FeS + 2\,ClH = FeCl_2 + SH_2.$$

Anstatt des Schwefeleisens kann man zur Schwefelwasserstoffentwickelung auch andere Schwefelmetalle wie Schwefelantimon oder Schwefelmangan, wenn man dieselben als Nebenproducte erhalten kann, anwenden. Man erhält auch Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge, wenn man Zink, unterschwefligsaures Natrium und verdünnte Salzsäure zusammenbringt:

$$2\,Zn + 6\,ClH + Na_2S_2O_3 = 2\,ZnCl_2 + 2\,NaCl + 3\,H_2O + SH_2 + S.$$

Anwendung des Schwefelwasserstoffs.

Wie schon erwähnt wurde, hat das Schwefelwasserstoffgas die Eigenschaft, einen grossen Theil der Metalle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle zu fällen. Da nun aber einige dieser Metalle, je nachdem die Lösung sauer oder neutral ist, gefällt oder nicht gefällt werden, und die entstehenden Niederschläge oft eigenthümliche Färbungen zeigen, so giebt der Schwefelwasserstoff dem analytischen Chemiker ein Mittel an die Hand, die Metalle von einander zu unterscheiden und zu trennen. Er ist desshalb für die analytische Chemie ein unentbehrlicher Körper. Einige Metalle, wie z. B. Zinn, Kadmium und Arsen werden gelb, Antimon orangeroth, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Wismuth u. s. w. schwarz gefällt; andere Metalle, wie Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Uran und Zink werden durch Schwefelwasserstoff aus ihren *sauren* Lösungen nicht gefällt. Zur qualitativen Prüfung auf diese verschiedenen Metalle stellt man ein mit Schwefelwasserstoffgas gesättigtes Wasser dar.

Hahnemann's Weinprobe.

Die unter dem Namen der *Hahnemann*'schen Weinprobe bekannte Flüssigkeit stand früher in grossem Ansehen, als die Weinproducenten die Säure des Weins noch durch Bleioxyd abzustumpfen suchten. Einige Tropfen dieser Flüssigkeit mit bleihaltigem Wein vermischt, geben einen schwarzen Niederschlag. Diese Flüssigkeit ist nichts anderes, als ein gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, welches etwas Weinsäure aufgelöst enthält. Der schwarze, im bleihaltigen Weine entstehende Niederschlag ist demnach Schwefelblei. Der Zusatz der Weinsäure dient dazu, um die Flüssigkeit sauer zu machen, und die Fällung etwa vorhandenen Eisens zu verhindern, da Eisen aus *saurer Lösung* durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt wird.

Schwefelwasserstoff in chemischer Beziehung.

Der Schwefelwasserstoff ist in chemischer Beziehung eine Säure und zwar eine Sulfosäure, die sich mit Sulfobasen zu Salzen vereinigt; gewöhnlich nennt man aber diese Salze *Sulfhydrate*, um durch diesen Namen anzudeuten, dass diese Verbindungen den Oxydhydraten oder Hydroxyden analog zusammengesetzt sind.

Verbindungen des Schwefels mit dem Kohlenstoff.

Verbindungen des Schwefels mit dem Kohlenstoff.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Kohlenstoff nur in einem Verhältniss und zwar zu der Verbindung CS_2.

Schwefelkohlenstoff oder Schwefelalkohol.

Der Schwefelkohlenstoff, Schwefelalkohol, Sulfokohlensäure Kohlensulfid CS_2, bildet sich, wenn Kohle in Schwefeldampf geglüht wird; dieser Körper hat eine Zusammensetzung, welche der der Kohlensäure analog ist, nur dass bei ihm der Schwefel den Sauerstoff vertritt. Er findet sich nirgends in der Natur.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit von anfänglich unangenehmem, dem faulen Rettig ähnlichem, und darauf ätherischem etwas an Chloroform erinnernden betäubendem Geruche. Er bricht das Licht sehr stark; der Geschmack ist scharf und brennend; sein spec. Gewicht beträgt 1,2684, er siedet bei $+ 46,5^0$ und bewirkt beim Verdunsten eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Er ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Seiner grossen Flüchtigkeit wegen bewahrt man ihn unter Wasser auf. An der Luft mit einem brennenden Körper berührt, entzündet er sich und erzeugt als Verbrennungsproducte Kohlensäure und schweflige Säure, denn

$$CS_2 + 6\,O = CO_2 + 2\,SO_2.$$

Mit Stickoxydgas gemengt, verbrennt er beim Anzünden mit glänzendem Lichte, mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt er dagegen mit grosser Heftigkeit. Jod löst sich in ihm mit prächtig fuchsinrother Farbe.

Er dient als Auflösungsmittel für Schwefel und Phosphor; beide Körper scheiden sich beim Verdunsten dieser Lösung krystallinisch ab und zwar der Schwefel in Oktaëdern (α Modification). Der Schwefelkohlenstoff wird in der Hitze durch mehrere Metalle zersetzt.

Gegen Schwefelbasen, z. B. Schwefelkalium, verhält sich der Schwefelkohlenstoff als Sulfosäure und bildet eine eigene Klasse von Salzen, die Sulfocarbonate, aus denen Salzsäure die eigentliche Schwefelkohlenstoffsäure $CH_2S_3 = CS(SH)_2$ in Form eines rothbraunen, leicht zersetzbaren Ocher abscheidet.

Darstellung des Schwefelkohlenstoffs.

Man stellt den Schwefelkohlenstoff dar, entweder indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet, oder indem man ein Gemenge von Schwefelkies mit Kohle

destillirt. Er geht in Form ölartiger Tropfen über und sinkt in dem vorgeschlagenen Wasser zu Boden; von dem Schwefel, welchen er innen gelöst enthält, befreit man ihn leicht durch nochmalige Destillation.

Anwendung. Der Schwefelkohlenstoff dient als Arzneimittel, sowie als Auflösungsmittel des Schwefels in der analytischen Chemie und in der Technik zum Extrahiren der fetten und ätherischen Oele aus den betreffenden Pflanzentheilen, sowie zum Vulkanisiren des Kautschuks.

Kohlenoxysulfid. Kohlenoxysulfid COS, ein farbloses, leicht entzündliches, eigenthümlich riechendes Gas, in einigen Mineralquellen sich findend, bildet sich in der Glühhitze durch directe Vereinigung von Kohlenoxydgas und Schwefeldämpfen. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich. In der wässerigen Lösung geht es nach und nach in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure über.

Selen (Se).

(Atomgewicht = 79,4; spec. Gewicht = 4,27—4,805.)

Selen. Vorkommen. Das Selen ist dem Schwefel in allen Beziehungen verwandt. Es findet sich nur sparsam in der Natur an einige Metalle, als an Blei, Quecksilber, Kobalt und Kupfer gebunden, sowie in einigen Kupfer- und Eisenkiesen, aus welchen es in die Schwefelsäure (in den Selenschlamm) übergeht, häufig in Gesellschaft von Thallium vor.

Eigenschaften. Das Selen kann wie der Schwefel in drei verschiedenen Zuständen auftreten; gewöhnlich erscheint es als eine amorphe, bleigraue Masse, von etwas metallischem Glanze, die unter Umständen in eine körnige Masse von krystallinischer Beschaffenheit übergehen kann. Ebenso wie der Schwefel tritt auch das Selen in zwei krystallisirten allotropischen Modificationen auf, die sich ausser durch ihre Krystallform auch durch ihr Verhalten zu Schwefelkohlenstoff von einander unterscheiden, in welchem die eine Modification sich löst, die andere nicht. Der Bruch ist glasig. In fein zertheilter Gestalt, sowie es aus Lösungen erhalten wird, erscheint es als rothes Pulver; es ist geruch- und geschmacklos; in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur schwierig löslich; leicht löslich in Cyankalium beim Kochen; bei 217° schmilzt es und verwandelt sich bei 700° in gelbbraune Dämpfe. Die geschmolzene Masse bleibt noch lange nach

dem Erkalten weich und kann wie Siegellack in Fäden gezogen werden, die mit rubinrother Farbe durchscheinen. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blaurother Flamme zu seleniger Säure, dabei verbreitet es einen eigenthümlichen Geruch nach faulen Rettigen, an welchem es leicht erkannt und von anderen Körpern unterschieden werden kann. Das Selen verbrennt beim Erhitzen in Sauerstoff zu seleniger Säure. Gegen Metalle verhält es sich analog dem Schwefel.

Darstellung. Man stellt das Selen durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit selenhaltigem Schwefel dar; es bildet sich schweflige Säure, die gasförmig entweicht und Schwefelmangan, während Selen sublimirt:

$$SeS_2 + MnO_2 = Se + SO_2 + SMn,$$

oder durch Behandeln einer Lösung von selenigsaurem Natrium mit schwefliger Säure, es bildet sich schwefelsaures Natrium, während Selen als rothes Pulver gefällt wird. Man kann auch Selen vom Schwefel trennen, indem man beide mit Cyankaliumlösung kocht und aus dem Selencyankalium das Selen mittelst Salzsäure ausfällt.

Verbindungen des Selens.

Sauerstoffverbindungen. Man kennt mit Sicherheit nur zwei Sauerstoffverbindungen des Selens, nämlich die selenige Säure und die Selensäure.

Selenige Säure. Die selenige Säure (SeO_2 oder H_2SeO_3) erscheint als Anhydrid als ein weisser, krystallinischer Körper, ohne Geruch und von saurem Geschmack; sie ist flüchtig und giebt einen gelben Dampf, der sich in schönen Nadeln condensirt. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich leicht in Wasser. Schwefelwasserstoffgas zerlegt sie in Wasser und orangegelbes Schwefelselen ($SeO_2 + 2\,SH_2 = SeS_2 + 2\,H_2O$); schweflige Säure fällt, besonders beim Erwärmen daraus, zuerst rothes, dann graues Selen ($SeO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O = Se + 2\,H_2SO_4$); Zink, Eisen und phosphorige Säure scheiden aus der selenigen Säure ebenfalls rothes Selen ab. Man erhält diese Säure durch Verbrennen des Selens in Sauerstoff oder durch Behandeln des Selens mit Königswasser.

Selensäure. Die Selensäure (H_2SeO_4) ist gleich der Schwefelsäure eine ölartige, farblose, sehr ätzende Flüssigkeit, welche sich bei 285° in selenige Säure und Sauerstoff zersetzt. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an sich, und kann ohne Wasser nicht bestehen.

Mit Salzsäure zerlegt sich die Selensäure in selenige Säure, Chlor und Wasser. Schweflige Säure ist ohne Wirkung auf die Selensäure. In ihren Verbindungen hat sie die grösste Aehnlichkeit mit der Schwefelsäure; die selensauren Salze lassen sich aber leicht dadurch von den schwefelsauren Salzen unterscheiden, dass die ersteren auf glühenden Kohlen wie Salpeter verpuffen, mit Salzsäure erwärmt Chlor entwickeln, und mit Salmiak erhitzt Selen ausscheiden. Man stellt diese Säure durch Zusammenschmelzen eines selenigsauren Salzes mit Salpeter, Binden der gebildeten Selensäure an Blei und Zersetzen des selensauren Bleies mittelst Schwefelwasserstoff dar ($PbSeO_4 + SH_2 = H_2SeO_4 + PbS$). In Bezug auf die selensauren Salze ist noch zu erwähnen, dass sie mit den schwefelsauren isomorph sind.

Selenwasserstoff. Ebenso wie der Schwefel verbindet sich das Selen im Augenblicke des Freiwerdens mit Wasserstoff zu Selenwasserstoff (SeH_2). Man stellt ihn durch Uebergiessen von Seleneisen, das durch Zusammenschmelzen von Eisen und Selen erhalten wird, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure dar. Er verhält sich durchaus wie der Schwefelwasserstoff und ist eins der stärksten tödtlichsten Gifte.

Eine dem Schwefelkohlenstoff analoge Verbindung des Selens mit Kohlenstoff ist nicht bekannt.

Tellur (Te).

(Atomgewicht = 128; spec. Gewicht = 6,257.)

Tellur. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Tellur kommt in der Natur im freien Zustande, obwohl selten vor. Es findet sich ferner als Blättererz (Tellurblei), als Tellurwismuth, als Tellursilberblei, als Tellursilbergold (Schrifterz) und als Tellursilber. Seinen physikalischen Eigenschaften nach steht es dem Antimon nahe, während die Eigenschaften seiner Verbindungen es dem Selen und Schwefel beigesellen. Es ist silberweiss, glänzend, blättrig krystallinisch, spröde, schmilzt leichter als Antimon, schwerer als Blei (ungefähr bei 500^0) und ist mit dem Arsen und Antimon isomorph. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf, und scheidet sich beim Vermischen der Lösung mit Wasser als fein zertheiltes Pulver aus. Mit Aetzalkali gekocht, löst sich das Tellur unter Bildung von Tellurkalium und tellurigsaurem Alkali. An der Luft erhitzt verbrennt das Tellur mit blauer Flamme, unter Bildung eines weissen,

schwach sauer riechenden Dampfes, von Salpetersäure wird es zu telluriger Säure oxydirt. Gegen Jod, Brom und Chlor und gegen die Metalle verhält sich das Tellur wie der Schwefel, mit welchem es überhaupt in chemischer Beziehung viele Aehnlichkeit zeigt.

Gewinnung des Tellurs. Man erhält das Tellur aus dem Tellurwismuth (das ungefähr aus 60 Th. Wismuth, 36 Th. Tellur, 4 Th. Schwefel besteht), indem man dieses Erz mit kohlensaurem Natrium und Oel vermischt bis zum Weissglühen erhitzt. Das Wismuth scheidet sich metallisch ab, während sich Tellurnatrium und Schwefelnatrium bilden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, wobei sich das Tellur metallisch ausscheidet.

Sauerstoffverbindungen des Tellurs. Das Tellur verbindet sich mit dem Sauerstoff zu telluriger Säure TeO_2 oder H_2TeO_3 und zu Tellursäure TeO_3 oder H_2TeO_4. Erstere lässt sich in zwei Modificationen durch Auflösen des Tellurs in Salpetersäure und Krystallisirenlassen der Lösung, oder durch Vermischen der Lösung mit Wasser erhalten. Letztere bildet sich beim Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter, oder wenn man in eine Lösung von telluriger Säure in Aetzkali Chlorgas leitet. Sie erscheint in farblosen Krystallen, die sich in Wasser und Alkohol lösen und bei höherer Temperatur in tellurige Säure und Sauerstoff zersetzt werden.

Tellurwasserstoff. Der Tellurwasserstoff TeH_2 entsteht, wenn man die Verbindung des Tellurs mit einem leicht oxydirbaren Metalle, wie mit Natrium in Salzsäure löst ($TeNa_2 + 2\,ClH = 2\,NaCl + TeH_2$), er ist ein farbloses Gas, riecht wie Schwefelwasserstoff, röthet Lakmus und wird von Wasser absorbirt. An der Luft entzündet verbrennt das Tellurwasserstoffgas zu Wasser und telluriger Säure.

Man erkennt das Tellur in seinen Lösungen in Mineralsäuren, dass dieselben auf Zusatz von Wasser sich weiss trüben; ätzende und kohlensaure Alkalien fällen daraus weisse tellurige Säure, die sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst; Schwefelwasserstoff, schweflige Säure fällen beim Kochen ein schwarzes Pulver von Schwefeltellur oder reinem Tellur; Zinkchlorür und Zink schlagen reines Tellur nieder.

Stickstoff (N).

(Atomgewicht = 14; spec. Gewicht = 0,967.)

Stickstoff. Vorkommen. Der **Stickstoff**, Salpeterstoff oder das Azotgas findet sich in vorwaltender Menge in der atmosphärischen Luft vor, ausserdem in geringer Menge in einigen mineralischen Substanzen, z. B. der Steinkohle, sowie als wesentlicher Bestandtheil des Pflanzen- und Thierkörpers.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein permanentes, farb- und geruchloses Gas, das weder die Verbrennung noch die Athmung unterhalten kann. Dieses Gas löst sich nur wenig in Wasser (1 Liter Wasser löst 18 Kubikcentimeter Stickstoff) und kann sich direct nicht mit anderen Körpern verbinden; die Vereinigung geht stets im Augenblick des Freiwerdens des Stickstoffs aus einer Verbindung vor sich. Der Stickstoff unterscheidet sich überhaupt von anderen Gasen mehr durch negative als durch seine positiven Eigenschaften. Mit der Kohlensäure könnte der Stickstoff wegen seines indifferenten Verhaltens gegen die Verbrennung verwechselt werden, beide Körper unterscheiden sich aber leicht dadurch, dass Kohlensäure Kalkwasser trübt, während Stickstoff dasselbe nicht verändert.

Darstellung. Das Stickstoffgas lässt sich leicht aus der atmosphärischen Luft gewinnen, indem man auf einen breiten Kork, der auf dem Wasser der pneumatischen Wanne schwimmt, eine kleine Porcellanschale bringt, darauf etwas mit Alkohol befeuchtete Baumwolle oder ein Stückchen Phosphor anzündet und darüber eine mit Luft gefüllte Glasglocke deckt, so dass dieselbe ein wenig in das Wasser hineintaucht. Indem der Sauerstoff von den brennenden Körpern verzehrt wird, nimmt das Volumen der Luft ab, nur das Wasser tritt in die Glocke und füllt ein Fünftheil derselben an. Das auf diese Weise erhaltene Stickstoffgas ist aber nicht ganz rein, sondern enthält ausser etwas Sauerstoff noch etwas Kohlensäure oder phosphorige Säure.

Reines Stickstoffgas erhält man, wenn man Chlorgas durch eine wässerige Ammoniaklösung leitet. Man bedient sich hierzu eines gewöhnlichen mit Waschflasche versehenen Gasentwickelungskolbens. In dem ersten Kolben entwickelt man unter Erwärmen Chlorgas vermittelst Mangansuperoxyd und Salzsäure und leitet dieses Gas in den zweiten als Waschflasche dienenden Kolben, der das Ammoniak enthält; das sich entwickelnde Stickstoffgas entweicht durch die an dem

zweiten Kolben angebrachte Gasleitungsröhre und wird in beliebigen Gefässen in der pneumatischen Wanne aufgefangen. Man muss bei dieser Operation sorgfältigst dafür sorgen, dass stets überschüssiges Ammoniak vorhanden sei, weil sich ausserdem eine höchst explosive Verbindung, der Chlorstickstoff, bilden könnte. — Der Vorgang hierbei ist durch folgende Gleichung ausdrückbar:

$$8\,NH_3 + 3\,Cl_2 = 6\,NH_4Cl + 2\,N.$$

Den Stickstoff erhält man ferner rein und in grosser Menge durch Kochen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak und Auffangen des sich entwickelnden Gases:

$$(NH_4)NO_2 = 2\,H_2O + N_2.$$

Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft.

Ehe wir zu den Verbindungen des Stickstoffs übergehen, verweilen wir bei einem Gemenge, bei der atmosphärischen Luft.

Die atmosphärische Luft besteht aus einem Gemenge von 79 Volumen oder 76,8 Gewichtstheilen Stickstoffgas mit 21 Volumen oder 23,2 Gewichtstheilen Sauerstoffgas, etwas Wassergas, Ammoniak und Kohlensäuregas. Sieht man von den kleinen Mengen Ammoniak in der Luft ab, so lässt sich die Zusammensetzung derselben in 100 Volumentheilen in folgender Weise ausdrücken:

Stickstoff	78,492
Sauerstoff	20,627
Wassergas	0,840
Kohlensäure	0,041
	100,000

Nach den Versuchen Schönbeins und Meissners ist ein kleiner Theil des Sauerstoffs in der Luft als sogenanntes Antozon vorhanden, welches mit Wasserdampf verbunden als Antozonnebel die Ursache der Nebelbildung ist. Sie ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses permanentes Gas, das zusammendrückbar und elastisch ist. Ein Liter Luft wiegt 1,29 Gramme. Das Gewicht der Luft kann man leicht nachweisen, indem man einen mit Luft gefüllten Ballon wägt, ihn dann vermittelst der Luftpumpe luftleer macht und abermals

Barometer.

wägt. Die Schwere der Luft führte zur Entdeckung des Barometers oder des Luftdruckmessers. Es ist hier nicht der Ort, von der Construction und den verschiedenen Arten der Baro-

meter zu sprechen, es genüge anzuführen, dass der Barometer als ein zweischenkliger Hebel betrachtet werden kann, dessen einer Schenkel die Barometerröhre und dessen anderer Schenkel die Luftsäule ist. Die Höhe der Quecksilbersäule in der Barometerröhre beträgt am Meeresufer 28 pariser Zolle oder 760 Millimeter. Diese Säule hält also der Luftschicht, die allenthalben unseren Erdkörper umgiebt, das Gleichgewicht. Dass dem so sei, können wir durch eine Wassersäule nachweisen, die, weil das specifische Gewicht des Quecksilbers $13\frac{1}{2}$ mal höher als das des Wassers ist, also auch $13\frac{1}{2}$ mal so hoch als die Quecksilbersäule, demnach gegen 33 Fuss hoch sein muss.

Was man unter einer Atmosphäre versteht.

Eine Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe ist, wie wir so eben sahen, gleich dem Drucke der Luft unter den gewöhnlichen Bedingungen. Diesen Druck nennt man eine Atmosphäre. Sagt man daher, man setze ein Gas dem Drucke von zwei Atmosphären aus, so will dieses mit anderen Worten sagen, dass dieses Gas einen Druck auszuhalten habe, der einer Quecksilbersäule von $760 \times 2 = 1520$ Millimeter Höhe das Gleichgewicht hält.

Fernere Eigenschaften der Luft.

Die Luft ist ein schlechter Leiter der Wärme und Elektricität; Wasser löst sie auf; man hat gefunden, dass die im Wasser gelöste Luft sauerstoffreicher als die gewöhnliche atmosphärische Luft sei, da sich nämlich Sauerstoff leichter in Wasser löst als in Stickstoff; sie enthält nämlich 34,9 Vol. Sauerstoff und 65,1 Vol. Stickstoff. Darin liegt ein Beweis, dass die Luft nur ein Gemenge, keine chemische Verbindung ist; wäre sie die letztere, so würde sie sich als Ganzes in Wasser lösen und nicht nach den Verhältnissen der Auflöslichkeit der Bestandtheile. In der Luft finden sich auch die Eigenschaften der beiden Gemengtheile wieder, während ein neuer Körper mit neuen Eigenschaften entstanden sein müsste, wenn die Luft kein Gemenge, sondern eine Verbindung wäre. Mischt man Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, in dem sie in der Luft enthalten sind, so findet kein Freiwerden von Wärme statt, welches stets zu bemerken ist, wenn zwei Gase zu einer Verbindung zusammentreten.

Nutzen der Luft.

Die Luft dient zur Unterhaltung des Athmungs-, Vegetations- und Verbrennungsprocesses, obgleich es eigentlich nur der Sauerstoff derselben ist, der in der atmosphärischen Luft wirkt. Der Stickstoff kommt hauptsächlich als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs in Betracht, da reines Sauerstoffgas für Pflanzen und Thiere

nur nachtheilig wirken würde. Die Luft, die durch die seit Jahrtausenden in derselben athmenden Thiere und Pflanzen nach und nach ihres Sauerstoffs beraubt und durch die ausgeathmete Kohlensäure, kohlensäurereicher geworden sein sollte, zeigt dennoch jetzt allenthalben die nämliche Zusammensetzung, die sie früher hatte. Und es wäre wohl dieser Umstand ewig ein Räthsel geblieben, wenn es nicht gelungen wäre, nachzuweisen, dass die Pflanzen es sind, welche die durch Athmen, Verbrennung u. s. w. gleichsam verdorbene Luft wieder verbessern. Die Pflanzen absorbiren, wie schon bei Gelegenheit der Kohlensäure angegeben wurde, die Kohlensäure aus der Luft und verwenden unter Mitwirkung des Sonnenlichtes den Kohlenstoffgehalt derselben zur Bildung ihrer Organe, der Sauerstoffgehalt geht aber zum grössten Theile wieder in die Atmosphäre über.

Der Stickstoff der Atmosphäre ist aber nicht nur Verdünnungsmittel des Sauerstoffs. Indem derselbe mit Wasserstoff bei Gegenwart von Wasser unter Mitwirkung von Elektricität, Ammoniak und salpetrige Säure bilden kann, sehen wir in dem aus dem Stickstoff entstandenen Ammoniak und der salpetrigen Säure der Atmosphäre diejenige Substanz, welche den wildwachsenden wie zum Theil den Culturpflanzen den zu ihrer Vegetation erforderlichen Stickstoff liefert. Wie aber der Stickstoff in die Pflanzen- und Thierkörper zum grossen Theil in Gestalt von Ammoniak gelangt, so kehrt er auch wieder bei der Verwesung genannter Körper als Ammoniak in die Atmosphäre zurück.

Endlich ist in der atmosphärischen Luft noch eine Menge fester Theilchen in Form eines feinen Staubes enthalten; ferner befinden sich darin organisirte Körper, wie Samen der Hefenpflanze und Keime von Infusorien, und zuweilen auch Substanzen organischen Ursprungs, die man Miasmen und Contagien nennt.

Verbindungen des Stickstoffs.

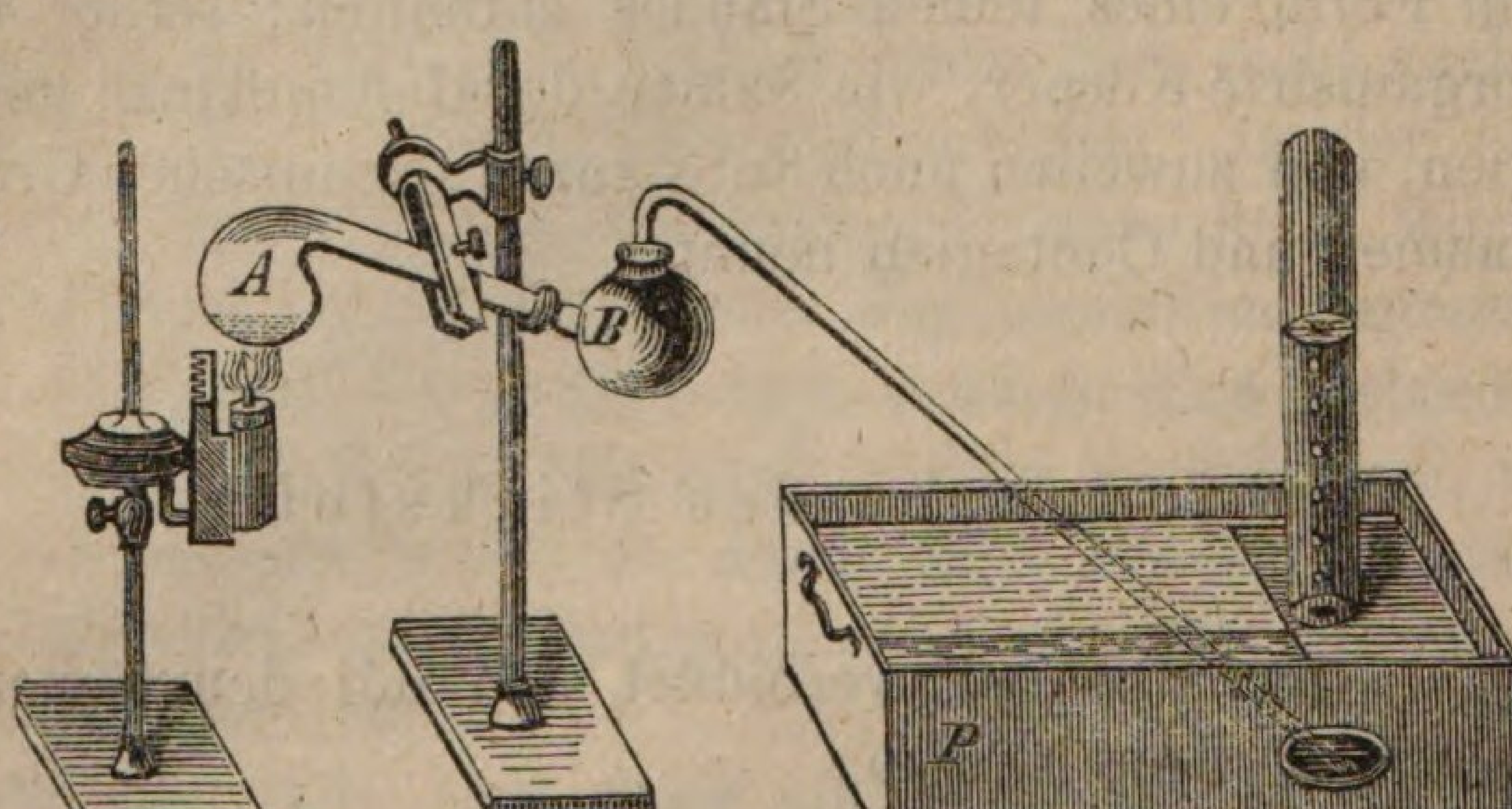
Oxydationsstufen des Stickstoffs. Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in fünf Verhältnissen; diese heissen:

1. Stickoxydul	N_2O	enthält auf	28	Th. Stickstoff	16	Th.	Sauerstoff.
2. Stickoxyd	N O	,, ,,	14	,, ,,	16	,,	,,
3. Salpetrige Säure	N_2O_3	,, ,,	28	,, ,,	48	,,	,,
4. Untersalpetersäure	$N O_2$	,, ,,	14	,, ,,	32	,,	,,
5. Salpetersäure	N_2O_5	,, ,,	28	,, ,,	80	,,	,,

Stickoxydul. Das Stickoxydul N_2O kommt nirgends in der Natur fertig gebildet vor. Es ist ein coërcibles Gas von 1,527 spec. Gewichte, ohne Farbe, Geruch und Geschmack, das bei einem Drucke von ungefähr 30 Atmosphären flüssig wird. Es ist einathembar und verursacht beim Einathmen eine Art Rausch und Aufregung, die zuweilen von bedenklichen Folgen begleitet ist; dieser Eigenschaft wegen hat dieses Gas den Namen Lust- oder Wonnegas erhalten. Es unterhält das Verbrennen fast ebenso lebhaft als das Sauerstoffgas, löst sich etwas in Wasser (1 Vol. Wasser löst 1,3 Vol. des Gases) und ertheilt demselben einen süsslichen Geschmack. Es kann sich direct nicht mit Sauerstoff verbinden; mit Wasserstoff gemengt und angezündet findet eine lebhafte Detonation unter Wasserbildung statt, der Stickstoff wird hierbei frei. Durch Hitze und Elektricität wird es zerlegt in Stickstoff und Untersalpetersäure. Flüssiges Stickoxydul ist farblos, sehr beweglich und vollkommen durchsichtig; auf die Haut gebracht, erzeugt es auf derselben ähnlich der flüssigen Kohlensäure eine Brandwunde; Metalle in dasselbe getaucht, zischen, als wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird. Quecksilber gefriert augenblicklich. An der Luft verflüchtigt es sich zum Theil und das Zurückbleibende bildet eine schneeähnliche Masse, die auf der Hand schmilzt und sich schnell verflüchtigt.

Darstellung des Stickoxyduls. Man stellt das Stickoxydul am besten durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak in einer Retorte und

Fig. 41.



Auffangen des Gases in der pneumatischen Wanne unter warmem Wasser oder einer Kochsalzlösung dar (Fig. 41). Das salpetersaure

Ammoniak zerfällt hierbei in Wasser und Stickoxydul und es bleibt nichts in der Retorte zurück, denn:

$$(NH_4)NO_3 = 2\,H_2O + 2\,NO.$$

Sehr zweckmässig wird das Stickoxydul dargestellt, indem man ein Maasstheil salpetersaures Kalium mit drei Maasstheilen Salmiak gemengt in einem Kolben erhitzt. Eine hinreichend verdünnte und bis auf 50⁰ erwärmte Lösung von salpetersaurem Ammoniak entwickelt mit Zink zusammengebracht, Stickoxydul in reichlicher Menge. Beim Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure erhält man ebenfalls dieses Gas rein. Endlich lässt es sich noch durch Reduction der nächstfolgenden Oxydationsstufe, des Stickoxydes mittelst Schwefelleber, schwefligsaurem Salze, angefeuchteter Eisenfeile u. s. w. erhalten.

Unterscheidung dieses Gases vom Sauerstoffgas. Das Stickoxydul hat grosse Aehnlichkeit mit dem Sauerstoff, es lässt sich aber von demselben dadurch leicht unterscheiden, dass es mit Stickoxyd zusammengebracht keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure giebt.

Stickoxyd. Das Stickoxyd, Stickbioxyd oder Salpetergas NO wird ebenfalls künstlich dargestellt und erscheint als farbloses Gas von 1,039 spec. Gewichte, welches das Athmen nicht unterhält. Es löst sich weniger leicht in Wasser als die vorhergehende Verbindung, verbindet sich selbst in der Kälte mit Sauerstoff und verwandelt sich in rothe Dämpfe, welche aus salpetriger Säure und Untersalpetersäure bestehen. An der Luft verhält es sich wie im Sauerstoff. Phosphor verbrennt in diesem Gase mit vieler Lebhaftigkeit, Schwefelkohlenstoff mit blendendem Glanze, Schwefel brennt dagegen nicht darin. Das Stickoxyd ist ohne Wirkung auf Lakmus. Durch Eisen, Zink, Schwefelleber, schwefligsaure Salze u. s. w. wird das Stickoxyd zu Stickoxydul reducirt. Durch Silber- und Goldoxyd, sowie durch Wasserstoffsuperoxyd wird es zu salpetriger Säure und Salpetersäure oxydirt. Von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisen wird das Gas vollständig absorbirt, die entstandene Flüssigkeit ist von dunkelbrauner Farbe. Salpetersäure absorbirt dieses Gas unter eigenthümlicher Farbenveränderung. Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit dem Stickoxyd eine krystallisirte Verbindung von der Formel N_2O_3, $2\,SO_3$. Leitet man ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm, so bildet sich unter Erglühen des Platins Ammoniak und Wasser ($NO + 5\,H = NH_3 + H_2O$).

Darstellung des Stickoxydes. Man stellt sich dieses Gas dar, indem man in einer Entwickelungsflasche Kupferblechschnitzel (oder Quecksilber) mit

gewöhnlicher Salpetersäure übergiesst $8 HNO_3 + 3 Cu = 2 NO + 3 Cu(NO_3)_2$. Man erhält das Stickoxyd ferner sehr rein durch Erhitzen von salpetersaurem Kalium mit einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Eisenchlorür.

Salpetrige Säure. Das **Anhydrid der salpetrigen Säure** N_2O_3 ist noch wenig untersucht. Es bildet sich in kleiner Menge als salpetrigsaures Ammoniak durch directe Vereinigung des Stickstoffs mit Wasser beim Verbrennen von organischen Stoffen an der Luft; es entsteht ferner, wenn salpetersaure Alkalien in Lösungen mit leicht oxydirbaren Metallen wie Zink und Kadmium zusammenkommen. Es soll eine dunkelblaue Flüssigkeit darstellen, die noch unter — 10° siedet und sich dabei in ein gelbrothes Gas verwandelt. Sie kann nicht überdestillirt werden, denn beim Versuche, sie zu destilliren, zerfällt sie in Untersalpetersäure und Stickoxyd. Mit Wasser zusammengebracht zerfällt sie in Stickoxyd und Salpetersäure.

Darstellung der salpetrigen Säure. Wenn man zu 4 Volumen Stickoxyd 1 Vol. Sauerstoff bringt, so erhält man ein dunkelrothgelbes Gas, das bei — 20° zu einer blauen Flüssigkeit condensirt wird, die wahrscheinlich jedoch aus einem Gemenge von Untersalpetersäure mit salpetriger Säure besteht. Bei der Einwirkung von Stickoxydgas auf Blei- und Manganсуperoxyd, oder Silberoxyd, bildet sich bei Gegenwart von Wasser salpetrige Säure; beim Erwärmen von Stärkemehl und Zucker mit mittelstarker Salpetersäure entwickelt sich ebenfalls salpetrige Säure.

Salze der salpetrigen Säure. In Verbindung mit Basen bildet die salpetrige Säure die **salpetrigsauren Salze** oder die **Nitrite**, welche man aus dem Kalium- und Natriumsalze durch doppelte Zersetzung darstellen kann. Sie sind meistens gut krystallisirbar und das Silbersalz ausgenommen, in Wasser löslich. Mit einer Lösung von Kobaltoxydulsalzen zusammengebracht, giebt das salpetrigsaure Kalium einen gelben Niederschlag von salpetrigsaurem Kobalt-Kalium. Ihre wässerigen Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff und gehen in salpetersaure Salze über. Bei abgehaltener Luft gekocht, zerfallen sie in salpetersaures Salz und Stickoxyd, wobei ein Theil der Base frei wird. Die trocknen Salze entwickeln beim Glühen Sauerstoff und Stickstoff; beim Uebergiessen mit Säuren, selbst mit Essigsäure, entwickeln sie gelbrothe Dämpfe. Freie salpetrige Säure bräunt eine Lösung von Pyrogallussäure unter Entwicklung von Stickoxydgas. Mit jodkaliumhaltigem Kleister und verdünnter Schwefelsäure versetzt, geben die salpetrigen Salze eine dunkelblaue Färbung.

Untersalpetersäure. Die Untersalpetersäure oder salpetrige Salpetersäure, NO_2, ist ein Körper, welcher isolirt nur sehr unvollständig bekannt ist. In reinem Zustande bildet er bei — 20° farblose Krystalle, welche bei — 9° zu einer Flüssigkeit von 1,451 spec. Gewichte schmelzen. Die anfänglich farblose Flüssigkeit färbt sich bei zunehmender Temperatur gelb und verwandelt sich bei + 20° in dunkelpomeranzengelbe Dämpfe. Mit Wasser zusammengebracht zerfällt sie in Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickstoffoxyd; die entstandene Flüssigkeit färbt sich grün. Mit Basen bildet sie salpetersaure und salpetrigsaure Salze, aber keine untersalpetersauren. Tritt sie in gewissen organischen Verbindungen an die Stelle des Wasserstoffs, so bildet sie die sogenannten Nitroverbindungen, welche sich durch die Eigenschaft, bei höherer Temperatur zu detoniren, auszeichnen. Beispiele: Schiessbaumwolle, Nitroglycerin, Nitrobenzol, Pikrinsäure.

Darstellung. Die Untersalpetersäure bildet sich stets, wenn Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas in beliebigen Verhältnissen zusammentreten, bei überschüssigem Stickstoffoxyd entsteht nur salpetrige Säure, bei überschüssigem Sauerstoff nur Untersalpetersäure. Einfacher erhält man sie, wenn man entwässertes salpetersaures Blei in einer Porcellanretorte erhitzt; das entweichende Gemenge von Untersalpetersäure und Sauerstoff wird in einer bis auf — 20° abgekühlten Vorlage aufgefangen, in der sich die Säure verdichtet, während der Sauerstoff entweicht. In der Retorte bleibt Bleioxyd zurück: $Pb(NO_3)_2 = PbO + 2\,NO_2 + O$.

Die Salpetersäure (HNO_3).

Salpetersäure. Die Salpetersäure oder Stickstoffsäure im gewöhnlichen Leben häufig Scheidewasser genannt, kommt unter Vorkommen. den gewöhnlichen Bedingungen nicht frei, sondern stets mit Wasser oder in Form von Salzen vor. Vor etwa zwanzig Jahren ist sie jedoch von H. Deville als Anhydrid (N_2O_5) durch Zersetzen des salpetersauren Silbers mit Chlor dargestellt worden. Man findet die Salpetersäure mit Basen verbunden im Mineral- und Pflanzenreiche. Als salpetersaures Ammoniak kommt sie im Regenwasser nach Gewittern vor, in welchem sie neben salpetrigsaurem Ammoniak aus ihren Elementen unter Mitwirkung von Wasser und

Salpetersäure-Bildung. der Elektricität entstanden ist. Die meiste Menge der in der Natur vorkommenden Salpetersäure ist ein secundäres Product, entstanden durch Oxydation des Ammoniakes. Wenn stickstoffhaltige thierische Substanzen in Fäulniss übergehen, so erzeugen sie ausser anderen Fäulnissproducten Ammoniak (NH_3); geht die Fäulniss aber vor sich bei Gegenwart von atmosphärischer Luft, hinreichendem Wasser und einer Base, wie Kalk, Kali, Natron, so wird der Sauerstoff der Luft polarisirt und das Ozon oxydirt das Ammoniak und bildet Wasser und salpetrige Säure und Salpetersäure. Diese letztere verbindet sich mit der vorhandenen Base zu salpetersaurem Salze. Daher kommt es, dass überall, wo Düngestätten sich befinden, in allen Ställen, in der unter den Ställen gelegenen Erde, den Brunnenwässern grosser Städte, in der Ackerkrume, salpetersaure Salze sich bilden. (Hierher gehört auch der Salpeterfrass der Mauern.) Aber auch ohne Mitwirkung einer Base kann sich Salpetersäure durch theilweise Oxydation des Ammoniaks bilden. Leitet man Ammoniakgas im Ueberschusse über glühendes Mangansuperoxyd, so wird der Stickstoff und der Wasserstoff oxydirt, indem sich salpetersaures Ammoniak bildet. Nur selten wird Salpetersäure gebildet, wenn man eine andere Stickstoffverbindung, wie z. B. das aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehende Cyan, über glühendes Mangansuperoxyd leitet. Nur mit einem grossen Ueberschusse von Sauerstoff über glühenden Platinschwamm geleitet, kann das Cyan Salpetersäure bilden.

Salpetersäure-Anhydrid. Durch Behandeln von salpetersaurem Silber mit trocknem Chlorgas wird das Salpetersäure-Anhydrid (N_2O_5) dargestellt. Dasselbe krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, schmilzt bei 29—30° und siedet bei 47° unter theilweiser Zersetzung. Mit Wasser zusammengebracht erhitzt es sich stark und löst sich darin ohne Färbung oder Gasentwickelung zu wässeriger Salpetersäure auf.

Eigenschaften der Salpetersäure. Da die Salpetersäure unter den gewöhnlichen Bedingungen als Anhydrid nicht vorkommt, so ist jede Flüssigkeit, die man Salpetersäure nennt, wasserstoffhaltig. Das erste Hydrat der Salpetersäure (Monhydroxyl-Salpetersäure) enthält 14,29 Proc. Wasser; sie bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,55 spec. Gewichte, welche bei ungefähr 86° zu sieden beginnt, aber nicht unzersetzt überdestillirt werden kann. Bei — 54° wird sie fest. An dem Sonnenlichte färbt sie sich gelb, indem Sauerstoff entweicht, während die dadurch gebildete salpetrige Säure mit der Salpeter-

säure vereinigt zurückbleibt. Durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, zerfällt sie in Untersalpetersäure und Sauerstoff, bei stärkerer Hitze in Stickstoff und Sauerstoff. An der Luft verbreitet sie weisse Dämpfe, diese Dämpfe bestehen aus einer Verbindung der Salpetersäure mit dem Wasser der Atmosphäre. Beim Mischen mit Wasser findet Wärmeentwickelung statt. Sie wird fast durch alle Nichtmetalle zersetzt; Wasserstoff bildet mit derselben Wasser, während Stickstoffgas übrig bleibt; Schwefel, Phosphor und Kohle oxydiren sich zu Schwefel-, Phosphor- und Kohlensäure, während Stickgas entweicht; organische Substanzen, wie Zucker, Stärkemehl, Gummi werden durch Salpetersäure in eigenthümliche organische Säuren, in Oxalsäure, Zuckersäure und Schleimsäure, Körper wie Harze, Seide, Indig in Pikrin- und Oxypikrinsäure, Baumwolle in Schiessbaumwolle verwandelt. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper geschieht es oft, dass durch einen Theil des Wasserstoffs der organischen Substanz die Salpetersäure zu Untersalpetersäure reducirt wird, und die so entstandene Untersalpetersäure (mit X bezeichnet) an die Stelle des Wasserstoffs in der organischen Verbindung tritt; so besteht z. B. Baumwolle aus $C_6H_{10}O_5$; wenn dieselbe auf geeignete Weise mit Salpetersäure behandelt wird, so bildet sich Schiessbaumwolle, d. i. Baumwolle, in welcher 3 At. Wasserstoff ausgetreten und durch 3 Molek. Untersalpetersäure ersetzt worden sind:

$$C_6H_{10}O_5 + 3\,HNO_3 = 3\,H_2O + C_6\begin{pmatrix}H_7\\NO_2\end{pmatrix}_3 O_5.$$

Ist die Verbindung krystallinisch, so kommt es häufig vor, dass die durch Behandeln von Salpetersäure entstehende Verbindung — wenn auch krystallinisch — dieselbe Krystallform zeigt wie die Verbindung, aus der sie entstanden ist, woraus hervorzugehen scheint, dass Wasserstoff isomorph ist mit Untersalpetersäure. Auf ähnliche Weise entsteht aus dem Benzol das für die Theerfabrikation unentbehrliche Nitrobenzol. Durch Metalle wird die Salpetersäure ebenfalls in den meisten Fällen zersetzt, es bildet sich Oxyd, das sich mit dem unzersetzten Theile der Salpetersäure zu salpetersaurem Salze vereinigt, während Stickstoff oder Stickoxydgas entweicht. Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle ist meistens eine sehr lebhafte; eine Säure von 1,48 spec. Gewichte greift z. B. Zinn und Eisen durchaus nicht an, während auf Zusatz von Wasser die Oxydation sogleich erfolgt. Von den sogenannten edlen Metallen wird das Silber und Quecksilber, nicht aber das Gold und Platin von der Salpetersäure angegriffen. Die Salpetersäure ist im verdünnten Zustande von rein

saurem Geschmacke. Stickstoffhaltige organische Stoffe wie Haut, Horn, Wolle, Seide u. s. w. werden von der concentrirten Säure dauernd gelb gefärbt.

Es giebt ausser der genannten Salpetersäure noch andere sogenannte Hydrate, die man als Verbindungen von NO_2 mit 3 oder mit 5 Molek. Hydroxyl auffahren kann.

Darstellung der Salpetersäure.

Zur Darstellung der Salpetersäure nimmt man ein salpetersaures Salz, salpetersaures Kalium oder Natrium, aus welchem man durch eine stärkere Säure, durch Destillation die Salpetersäure austreibt. Man bedient sich hierzu der Schwefelsäure. Auf 1 Molek. salpetersaures Natrium nimmt man 1 Molekül Schwefelsäure. Es bleibt zweifach-schwefelsaures Natrium zurück:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + HNaSO_4.$$

Zur Darstellung der Salpetersäure mengt man in einer Retorte 30 Th. Kaliumsalpeter oder 26 Th. Natriumsalpeter mit 29 Th. Schwefelsäure, so dass die Retorte ungefähr bis zur Hälfte angefüllt ist und destillirt vorsichtig in eine Vorlage, die durch kaltes Wasser gut abgekühlt ist.

Auch auf kaltem Wege kann man verdünnte Salpetersäure darstellen, indem man aus einer Lösung von salpetersaurem Barium das Barium mittelst verdünnter Schwefelsäure abscheidet und die über dem schwefelsaurem Barium stehende Salpetersäure abgiesst.

Rauchende rothe Salpetersäure.

Wenn man 2 Molek. Natriumsalpeter und 1 Molek. Schwefelsäure mit einander destillirt, so wird die Hälfte der Salpetersäure zersetzt in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Der Sauerstoff entweicht, während die Untersalpetersäure sich mit der Salpetersäure mengt und die rothe rauchende Salpetersäure (Acid. nitricum fumans) bildet. In der Retorte bleibt neutrales schwefelsaures Kalium zurück. Auch durch Erhitzen eines Gemenges von Natriumnitrat, Stärkemehl und englischer Schwefelsäure kann die rauchende Salpetersäure dargestellt werden. Diese Säure ist gelb oder gelbroth gefärbt, stösst an der Luft rothbraune Dämpfe aus, hat ein spec. Gewicht von 1,552 und gefriert bei — 49° zu einer rothbraunen Masse. Am Lichte entfärbt sie sich unter Entwickelung von Stickoxyd.

Anwendung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure dient zur Bereitung verschiedener Metalllösungen und zur Trennung oder Scheidung des Goldes

vom Silber, daher ihr Name Scheidewasser; mit Salzsäure vermischt zur Darstellung des Königswassers; ferner zum Färben, Aetzen und Oxydiren vieler Substanzen, sowie zur Fabrikation der Schiessbaumwolle, zur Bereitung des Nitrobenzols der Anilinfabriken, zur Fabrikation des Nitroglycerins (und des Präparates Dynamit), der Pikrinsäure, des Knallquecksilbers, des salpetersauren Silbers u. s. w.

Salpetersaure Salze. Die Salpetersäure verbindet sich mit den Basen zu den salpetersauren Salzen oder Nitraten. Sie sind, ihrer Anwendung wegen, von vielem Interesse. Die neutralen Salze der Salpetersäure sind alle in Wasser löslich; die basischen sind zuweilen unlöslich (das basisch-salpetersaure Wismuth). Sie werden sämmtlich in der Wärme zerlegt, so dass sich entweder ein salpetrigsaures Salz und Sauerstoff, oder Metalloxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff (wie bei dem salpetersaurem Blei), oder Metall, Stickoxyd und Sauerstoff bildet. Eine charakteristische Eigenschaft derselben besteht darin, auf glühende Kohlen gebracht, mit Heftigkeit zu verpuffen. Viele Metalle werden durch Schmelzen mit salpetersaurem Salze oxydirt.

Erkennung der Salpetersäure. Reine Salpetersäure lässt sich leicht an der Eigenschaft erkennen, gewisse organische Körper wie Haut, Wolle, Seide u. s. w. gelb zu färben, sowie an der Eigenschaft, mit gewissen Metallen wie mit Kupfer zusammengebracht, rothe Dämpfe zu entwickeln; in Lösungen oder in Salzen kann man sie nachweisen, indem man zu der Lösung einige Tropfen Schwefelsäure und so viel Indiglösung setzt, dass die Flüssigkeit hellblau gefärbt erscheint und dann erhitzt. Ist Salpetersäure vorhanden, so verschwindet die blaue Färbung und macht einer gelben Platz. In trockenen Substanzen weist man die Salpetersäure nach, indem man ein wenig der Substanz in einem trockenen Probirglase mit einem Stück Kupfer, z. B. einer durchschnittenen Kupfermünze oder etwas Kupferdraht, zusammenbringt, darauf einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure giesst und erhitzt; ist Salpetersäure vorhanden, so entwickeln sich Dämpfe von Stickoxyd, die Sauerstoff absorbiren und das Probirglas mit rothen Dämpfen von Untersalpetersäure anfüllen. Auch mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure und einer Lösung von schwefelsaurem Anilin kann durch die eintretende rothe Färbung die Gegenwart der Salpetersäure nachgewiesen werden.

8*

Fernere Verbindungen des Stickstoffs.

Fernere Verbindungen des Stickstoffs.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff in vier Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

das Imid NH,
das Amid NH_2,
das Ammoniak NH_3,
und das Ammonium NH_4.

Die beiden ersteren sind isolirt noch nicht dargestellt worden, sie sind hypothetisch und werden in einigen unorganischen und in vielen organischen Verbindungen als Ammoniakreste angenommen. Das Ammoniak und das Ammonium zeigen in ihren Verbindungen eine solche Aehnlichkeit mit den Metallen der Alkalien, dass sich beide denselben anschliessen und nach den Alkalien abgehandelt werden sollen.

Mit Kohlenstoff.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu einem Körper, dem Cyan CN, der in allen Eigenschaften mit dem Sauerstoff und Chlor zu vergleichen ist, und sich wie ein Element verhält. Einen solchen Körper nennt man ein zusammengesetztes Radical. Da das Cyan in der unorganischen Natur nirgends angetroffen wird und die Erklärung seiner Entstehung und seiner Zersetzungsproducte eine grössere Kenntniss der Chemie voraussetzt, als nach dem Wenigen, was bisher erörtert wurde, erwartet werden darf, so wird das Cyan und seine Verbindungen in dem zweiten Theile dieses Buches, der von den organischen Verbindungen handelt, betrachtet werden.

Chlor (Cl).

(Aequivalent = 35,5; spec. Gewicht = 2,45.)

Chlor. Vorkommen.

Das Chlor kommt nie isolirt in der Natur vor, sondern gebunden als Chlornatrium (Steinsalz), als Sylvin (Chlorkalium), als Carnallit (Chlorkalium verbunden mit Chlormagnesium) als Salmiak (NH_4Cl), Cotunnit ($PbCl_2$), Mendipit ($PbCl_2 + 2PbO$), Hornblei ($PbCl_2 + PbCO_3$), Hornquecksilber (Hg_2Cl_2), Hornsilber ($AgCl$) und in den Silicaten Pyrosmalith, Eudialyt und Porcellanspath, in welchen es theils als Chlornatrium, theils als Chloreisen

enthalten ist. Ausserdem findet es sich an Wasserstoff gebunden in Form von Salzsäure, obgleich in kleiner Menge.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein coërcibles, grüngelbes Gas, von erstickendem Geruch und reizendem Geschmack. In geringer Menge eingeathmet bringt es Husten und Beklemmung hervor, welche Symptome leicht in mit Kopfweh verbundenem Schnupfen übergehen; in grösserer Menge eingeathmet wirkt es tödtlich. Bei vier bis fünf Atmosphären Druck oder durch starke Temperaturerniedrigung geht es in eine grüngelbliche Flüssigkeit über von 1,33 spec. Gewichte. Das Chlorgas wird vom Wasser absorbirt und zwar 2,5 Volumen Gas von einem Volumen Wasser (Chlorwasser). Das Chlorwasser ist von herbem Geschmack und zeigt alle Eigenschaften des gasförmigen Chlors. Im Sonnenlichte zersetzt es sich; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, während Sauerstoff entweicht. Beim Abkühlen des Chlorwassers bis ungefähr auf 0° scheidet sich daraus ein krystallinisches Chlorhydrat ab ($Cl_2 + 10 H_2O$), das an der Luft bei geringer Temperaturerhöhung in Chlorgas und Chlorwasser zerfällt. Aus Jodkalium scheidet Chlor eine äquivalente Menge Jod aus (wichtig für die volumetrische Analyse). Sehr geringe Mengen von Chlor entdeckt man mit Jodkaliumkleister, welcher damit blau wird.

Das Chlorgas hat die Eigenschaft bei Gegenwart von Wasser Farbstoff zu bleichen und Contagien und Miasmen zu zerstören. Die Zerstörung der Farben und Miasmen oder Contagien geht in Folge der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff vor sich, in deren Folge Salzsäure sich bildet und Ozon frei wird, welches die genannten Körper oxydirt und in Kohlensäure und Wasser überführt. Zuweilen tritt auch das Chlor an die Stelle des Wasserstoffs in der organischen Verbindung und bildet gechlorte Producte.

Das Chlor ist ein Verbrennungsunterhalter; es verbindet sich mit mehreren Metallen, wie z. B. mit Kupfer und Antimon unter Licht- und Wärmeentwickelung. Chlorgas verbindet sich mit Wasserstoffgas im directen Sonnenlichte, durch Magnesiumlicht oder vermittelst des elektrischen Funkens unter heftiger Detonation zu Chlorwasserstoffsäure. Mit dem Elaylgase oder dem ölbildenden Gase (siehe Seite 75) bildet das Chlorgas eine ölartige Flüssigkeit (holländische Flüssigkeit). Die Verbindungen der Metalle mit dem Chlor

Chlorüre und Chloride. nennt man Chlorüre und Chloride, und bezeichnet mit dem Namen Chlorüre diejenigen Verbindungen, welche am wenigsten Chlor enthalten und den Oxydulen entsprechen; mit dem Namen Chloride aber die chlorreichsten, den Oxyden entsprechenden

Verbindungen. Die dem Superoxyd entsprechende Chlorverbindung heisst Superchlorid, eine Verbindung eines Chlorides mit einem Oxyd ein Oxychlorid.

Darstellung des Chlorgases.

Man stellt das Chlorgas entweder aus der Chlorwasserstoff- oder Salzsäure oder aus dem Chlornatrium oder Kochsalz dar.

Zu diesem Zwecke übergiesst man in einem Entwickelungsapparate einen Theil Braunstein (Mangansuperoxyd) mit 6 Theilen Salzsäure und erhitzt das Gefäss im Sandbade. Das sich entwickelnde Chlorgas wäscht man in der Waschflasche mit Wasser und fängt es dann entweder unter heissem Wasser oder unter Wasser auf, das mit Kochsalz gesättigt worden ist. Kaltes Wasser und Quecksilber können zum Auffangen des Gases nicht angewendet werden, da ersteres das Chlorgas in grosser Menge absorbirt, das zweite aber vom Chlorgas angegriffen wird.

Der Vorgang bei der Chlorentwickelung aus Salzsäure und Mangansuperoxyd ist durch folgende Gleichung ausdrückbar:

$$MnO_2 + 4\,HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2\,H_2O.$$

Nimmt man auf 2 Th. Mangansuperoxyd 6 Th. Salzsäure und 2 Th. Schwefelsäure, so erhält man die ganze Menge des in der Salzsäure enthaltenen Chlors und es bleibt schwefelsaures Mangan zurück:

$$MnO_2 + 2\,ClH + H_2SO_4 = Cl_2 + MnSO_4 + 2\,H_2O.$$

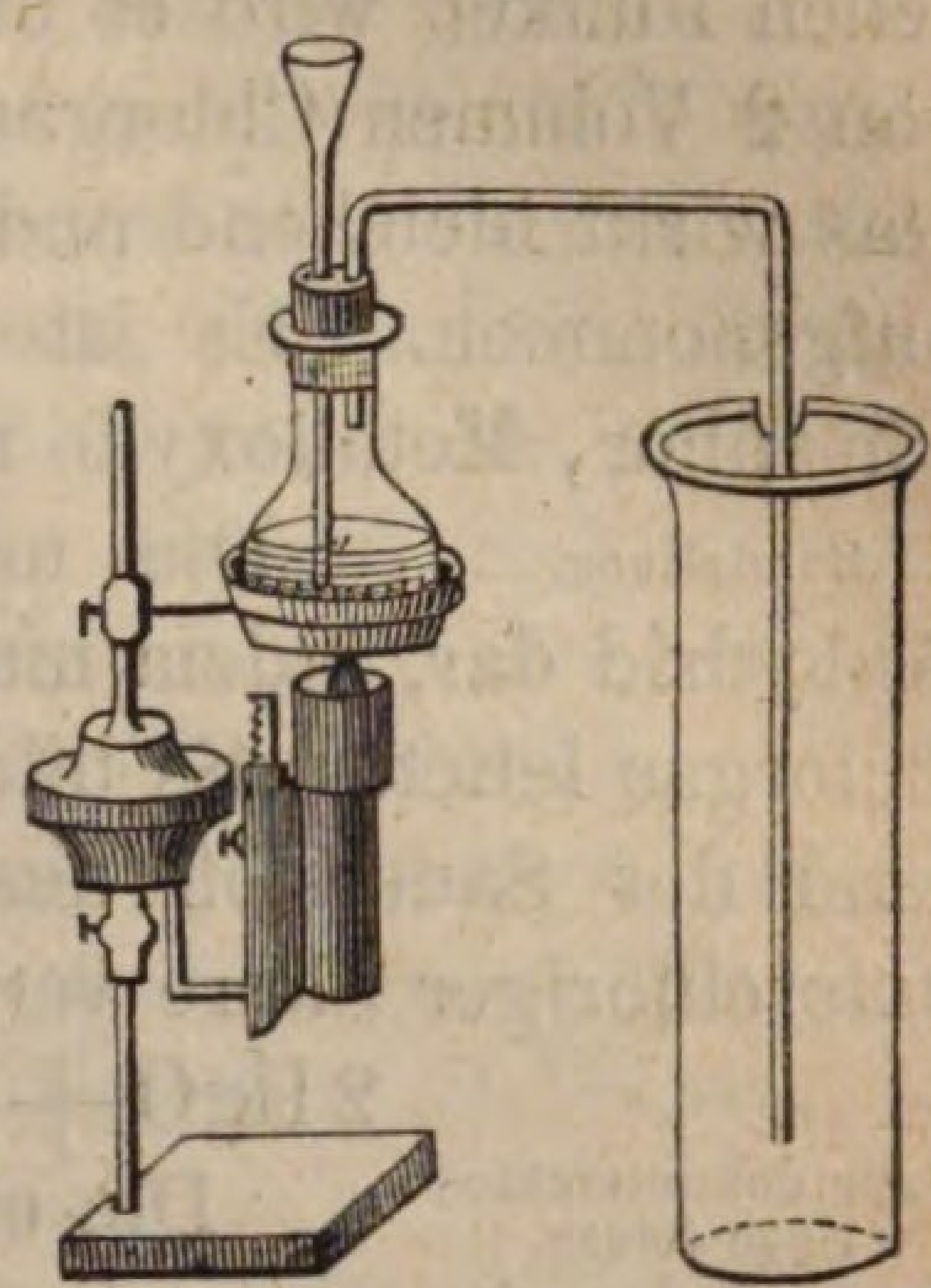
Aus Kochsalz gewinnt man Chlorgas, indem man in demselben Apparate 2 Th. Kochsalz, 2 Th. Mangansuperoxyd, $7^1/_2$ Th. Schwefelsäure, die mit 4 Th. Wasser verdünnt worden ist, mit einander erhitzt. Der hierbei stattfindende Process ist folgender: Uebergiesst man Kochsalz (Chlornatrium) mit Schwefelsäure, so treibt die Schwefelsäure die Salzsäure aus und es bleibt schwefelsaures Natrium zurück. Die freigewordene Salzsäure befindet sich aber zusammen mit Mangansuperoxyd und freier Schwefelsäure; es wird sich also hier der vorstehende Vorgang wiederholen; es bildet sich schwefelsaures Mangan und Wasser bilden und die Gesammtmenge des Chlors gasförmig entweichen, denn:

$$2\,NaCl + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Cl_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Anstatt des Mangansuperoxyds kann man auch jedes andere Superoxyd, wie z. B. Bleisuperoxyd, anwenden. Man kann auch Chlor-

gas darstellen durch Glühen von Kupferchlorid $2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2$; das zurückbleibende Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) wird durch Salzsäure unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft wieder in Kupferchlorid übergeführt. In neuerer Zeit stellt man (nach Deacon's Patent) Chlorgas aus Salzsäuregas und erhitzter Luft dar ($2HCl + O = H_2O + Cl_2$).

Fig. 42.



Da das Chlorgas weit schwerer als die atmosphärische Luft ist, so kann man das Chlorgas auch auf diese Weise auffangen, dass man den langen Schenkel des Entwickelungsrohres bis auf den Boden des mit Luft angefüllten Cylinderglases leitet (Fig. 42). In dem Verhältnisse, als das Chlorgas einströmt, wird die Luft ausgetrieben. An der Farbe erkennt man, wann der Cylinder mit Chlorgas angefüllt ist.

Darstellung des Chlorwassers. Das Chlorwasser stellt man im Kleinen dar, indem man Chlorgas in Wasser leitet oder beide zusammenschüttelt. Im Grossen bedient man sich hierzu des bekannten Woulff'schen Apparates. Die erste Flasche dient zum Waschen des Gases. Das Chlorwasser giebt mit Schwefelwasserstoff eine Fällung von Schwefel, mit salpetersaurem Silber chlorsaures Silber und Chlorsilber, mit essigsaurem Blei, Chlorblei und Bleisuperoxyd. Es löst Goldblättchen auf.

Um den schädlichen Einwirkungen bei Bereitung des Chlors und des Chlorwassers auf die Athmungswerkzeuge zu begegnen, ist es rathsam, während der Operation zu rauchen, von Zeit zu Zeit Ammoniak oder Anilindämpfe einzuathmen oder ein mit Alkohol (Arak, Rum) befeuchtetes Stück Zucker in den Mund zu nehmen.

Verbindungen des Chlors.

Verbindungen des Chlors und Sauerstoffs. Das Chlor kann sich in acht verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbinden; die wichtigeren dieser Verbindungen sind:

1. die unterchlorige Säure Cl_2O
2. die chlorige Säure Cl_2O_3
3. die Chlorsäure Cl_2O_5
4. die Ueberchlorsäure Cl_2O_7

Unterchlorige Säure. Die **unterchlorige Säure** als Anhydrid Cl_2O ist ein röthlich gelbes Gas von chlorähnlichem Geruche und 2,977 spec. Gewichte. Bei —20° geht dieses Gas in eine rothe Flüssigkeit über. Bei wenig erhöhter Temperatur und durch den elektrischen Funken wird es unter der heftigsten Explosion in ein Gemenge von 2 Volumen Chlorgas und 1 Volumen Sauerstoffgas zerlegt. Das Gas wirkt bleichend und wird als ClOH vom Wasser in grosser Menge aufgenommen. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel für Schwefel, Phosphor, Metalloxyde und organische Substanzen.

Darstellung. Die unterchlorige Säure stellt man in Form von Anhydrid dar, indem man über erhitztes Quecksilberoxyd einen Strom Chlorgas leitet. Es bildet sich hierbei Quecksilberoxychlorid, während der Sauerstoff des Quecksilberoxydes sich mit dem Chlor zu unterchloriger Säure verbindet:

$$2\,HgO + 2\,Cl_2 = HgCl_2,\ HgO + Cl_2O.$$

Salze der unterchlorigen Säure. Die **unterchlorigsauren Salze** oder **Hypochlorite**, die man auch ihrer bleichenden Eigenschaften wegen **Bleichsalze** nennt. Die unterchlorigsauren Salze werden im Allgemeinen dargestellt, indem man durch die verdünnte Lösung eines Alkalis oder durch angefeuchtetes Hydrat einer alkalischen Erde Chlorgas leitet. Ihre Haupteigenschaften bestehen darin, dass sie beim Behandeln mit einer Säure unterchlorige Säure mit etwas Chlor gemischt entwickeln, Pflanzenstoffe bleichen und sehr kräftige Oxydationsmittel sind. Durch Kochen ihrer Lösung werden sie in Chlormetalle und chlorsaure Salze zerlegt ($3\,KClO = 2\,KCl + KClO_3$). Beim Erhitzen für sich geben sie Sauerstoffgas reichlicher.

Chlorige Säure. Die **chlorige Säure** ist als Anhydrid Cl_2O_3 ein grüngelbes, coërcibles Gas, von nicht unangenehmem Geruche und 2,646 spec. Gewichte. Bis +60° erhitzt detonirt sie mit Heftigkeit und zersetzt sich in Chlor und Sauerstoff. In Wasser ist sie als ClO_2H in reichlicher Menge löslich und bildet eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit von zusammenziehend ätzendem Geschmacke. Die chlorige Säure oxydirt die meisten Metalle. Sie ist weit beständiger als die vorhergehende (unterchlorige) Säure, besitzt bedeutendes Bleichvermögen und wird durch Reduction aus der Chlorsäure dargestellt, indem man arsenige Säure (As_2O_3) auf Chlorsäure ($HClO_3$) einwirken lässt; es bildet sich chlorige Säure, während sich die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt. Die chlorige Säure entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf chlorsaures Kalium.

Chlorsäure (ClO_5 oder $HClO_3$).

Chlorsäure. Die Chlorsäure ist als Anhydrid nicht bekannt. In concentrirter wässeriger Lösung erscheint sie als eine farblose, sauer schmeckende, stechend riechende und syrupdicke Flüssigkeit von 1,28 spec. Gewicht. Sie röthet Lakmuspapier. Sie kann nicht überdestillirt werden, beim Erhitzen zersetzt sie sich in Wasser, Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure, welche letztere bei fortgesetztem Erhitzen in Sauerstoff und Chlor zerfällt. Ein Stückchen Papier in die concentrirte Säure getaucht, entzündet sich an der Luft und verbrennt verpuffend wie ein mit Salpeter getränktes Papier. Absoluter Alkohol entzündet sich beim Zusammenbringen mit concentrirter Chlorsäure und es bildet sich Essigäther und Aldehyd. Mit Salzsäure zusammengebracht zerlegt sich die Chlorsäure in Wasser und Chlorgas ($HClO_3 + 5\,ClH = 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$).

Darstellung der Chlorsäure. Man stellt die Chlorsäure aus dem chlorsauren Barium durch Zersetzen desselben mittelst Schwefelsäure dar. Das chlorsaure Barium erhält man wie die chlorsauren Salze der Alkalien, indem man Chlorgas durch eine concentrirte Lösung der Basen leitet, so lange als dieses Gas noch absorbirt wird. Wendet man Barytwasser an, so bildet sich chlorsaures Barium und Chlorbarium, denn:

$$3\,Ba(OH)_2 + 6\,Cl = Ba(ClO_3)_2 + 2\,BaCl_2$$

zu der vom Chlorbarium getrennten chlorsauren Bariumlösung setzt man tropfenweise so lange Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag entsteht und verdampft die von dem schwefelsauren Barium abfiltrirte Lösung bei sehr geringer Wärme oder besser unter dem Recipienten einer Luftpumpe bis zur Consistenz eines Oeles. — Sie lässt sich auch durch Zersetzen des chlorsauren Kaliums mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten, wobei sich unlösliches Kieselfluorkalium, Wasser und Chlorsäure bilden.

Chlorsaure Salze. Die Chlorsäure bildet mit den Basen die chlorsauren Salze oder Chlorate, welche mit den salpetersauren Salzen viele Aehnlichkeit haben; sie verpuffen ebenfalls auf glühenden Kohlen und befördern die Verbrennung in Folge der grossen Menge Sauerstoff, die bei ihrer Zersetzung frei wird. In der Wärme zersetzen sie sich in Sauerstoff, Chlor und Oxyd oder in Sauerstoff und Chlormetall. Auf diese Zersetzung gründet sich die Bereitung des Sauerstoffgases aus chlorsaurem Kalium (siehe Sauerstoff). Die chlorsauren Salze sind im Wasser löslich und werden durch Silber-

lösung nicht gefällt. Durch die Metalloïde werden sie beim Zusammenreiben oft unter der heftigsten Detonation zersetzt; die Einwirkung geht am schnellsten beim Zusammenreiben von chlorsaurem Kali mit Schwefel, amorphem Phosphor oder Kohle vor sich. Bei Anstellung dieses Versuches ist die grösste Vorsicht und eine sehr geringe Quantität beider Substanzen (höchstens 2 bis 3 Centigramme!) anzuwenden. Die chlorsauren Salze werden durch starke Säuren ebenfalls zersetzt und als Zersetzungsproducte treten auf: unterchlorige und chlorige Säure; bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure ist die Zersetzung mit Detonation unter Feuererscheinung begleitet. Die Lösungen der chlorsauren Salze fällen salpetersaures Silber nicht.

Ueberchlorsäure. Die Ueberchlorsäure oder Perchlorsäure existirt als Anhydrid Cl_2O_7 nicht, in Gestalt von $HClO_4$ erscheint sie als weisse krystallinische Masse, welche bei $+ 45^0$ schmilzt und an der Luft zerfliesst. Gewöhnlich bildet sie in wässeriger Lösung eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, welche ein spec. Gewicht von 1,65 besitzt, bei 200^0 siedet und dabei zum Theil zersetzt wird, bei 138^0 aber ohne Zersetzung verdampft werden kann. Sie unterscheidet sich von der Chlorsäure dadurch, dass ein damit getränkter Papierstreifen sich an der Luft nicht entzündet, aber mit einer glühenden Kohle berührt, mit Funkensprühen verbrennt. Die Ueberchlorsäure ist unter allen Oxydationsstufen des Chlors die beständigste; durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure, die sämmtlich die Chlorsäure zersetzen, wird sie nicht verändert.

Darstellung. Man stellt sie aus der Chlorsäure durch gelindes Erhitzen ($3\,HClO_3 = HClO_4 + H_2O + Cl_2 + 2\,O_2$), sowie durch Behandlung von überchlorsaurem Kalium mit Schwefelsäure oder durch Zersetzen einer Lösung von überchlorsaurem Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure dar.

Die Verwandtschaft der Ueberchlorsäure zu den Basen ist so stark, dass überchlorsaures Kalium selbst durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird. Die überchlorsauren Salze, mit den übermangansauren isomorph, werden ebenso wie die chlorsauren Salze in der Hitze zersetzt. Das Kaliumsalz ist fast im Wasser unlöslich. Von den chlorsauren Salzen sind die überchlorsauren Salze dadurch sehr leicht zu unterscheiden, dass sie beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure farblos bleiben, während die chlorsauren Salze eine gelbe Färbung annehmen und chlorige Chlorsäure entwickeln.

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff, Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff.

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff.

Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen und zwar zu gleichen Molekülen zu Chlorwasserstoffgas oder salzsaurem Gas ClH und zu Wasserstoffsuperchlorid Cl_2H. Die letztere Verbindung soll sich bilden durch Behandeln von Bleisuperoxyd mit Salzsäure ($PbO_2 + 6ClH = PbCl_2 + 2H_2O + 2Cl_2H$); erstere kommt in der Natur sehr selten und nur unter den Exhalationen von Vulkanen, ausserdem im Organismus in dem Magensafte vor.

Vorkommen.

Das Chlorwasserstoffgas (Wasserstoffchlorid, Hydrochlor, ClH), ist ein farbloses, coërcibles Gas, von erstickendem Geruche, welches das Lakmuspapier stark röthet und brennende Körper verlöscht. Das spec. Gewicht desselben beträgt 1,26. Bei 40 Atmospären Druck wird es zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt, welche sich der flüssigen Kohlensäure ähnlich verhält. Dieses Gas löst sich sehr leicht in Wasser (Wasser absorbirt das 475fache seines Volumens) und die dadurch entstehende Flüssigkeit ist die bekannte Salzsäure. Mit atmosphärischer Luft zusammengebracht, absorbirt dieses Gas Feuchtigkeit und bildet dicke weisse Nebel. Das Chlorwasserstoffgas wird von vielen Metallen zersetzt; es entweicht Wasserstoff, während sich Chlormetall bildet.

Salzsäure.

Die gesättigte Auflösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser oder die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure hat ein spec. Gewicht von 1,21 und enthält 42,85 Proc. reine Salzsäure. Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, giebt die gewöhnliche Salzsäure, welche eine farblose, ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,194 spec. Gewichte bildet. Die höchst concentrirte Säure siedet bei $+110^0$. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus Chlorwasserstoffgas. Mit Salpetersäure gemischt bildet sie das Königswasser.

Darstellung.

Die Salzsäure ist eine der wichtigsten Verbindungen der angewandten Chemie. Man erhält sie als Gas durch Zersetzen eines Chlormetalles mit Schwefelsäure und Wasser. Sie wird aber jetzt nicht mehr direct dargestellt, sondern als Nebenproduct bei Gelegenheit der Sodafabrikation, aus Kochsalz und Schwefelsäure gewonnen. Man stellt diese Verbindung als Gas im Kleinen dar, indem man in einem Entwicklungskolben Kochsalz oder Chlorkalium

mit Schwefelsäure und Wasser übergiesst, und das Gas, da es vom Wasser in grosser Menge absorbirt wird, in der pneumatischen Wanne unter Quecksilber auffängt.

Die wasserhaltige Säure oder die gewöhnliche Salzsäure erhält man, indem man das Gasentwickelungsrohr in ein Gefäss mit Wasser leitet oder mit dem Entwickelungsapparate, dem Woulff'schen Apparat verbindet. Der Vorgang bei der Darstellung der Salzsäure ist je nach der Menge der angewendeten Schwefelsäure folgender: $NaCl + H_2SO_4 = HCl + HNaSO_4$ oder $2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + NaS_2O_4$.

Anwendung der Salzsäure.

Die Salzsäure wird in grosser Menge zur Darstellung des Chlorkalkes, des chlorsauren Kaliums und anderer Chlorpräparate angewendet; sie dient ferner zur Fabrikation des Salmiaks, Leims, Phosphors, zum Reinigen der Thierkohle in den Rübenzuckerfabriken, zur Bereitung von Kohlensäure u. s. w.

Betrachtungen über Salzsäure und über Wasserstoffsäuren im Allgemeinen.

Nächst dem Schwefelwasserstoff ist die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff der erste wichtige Körper einer Klasse von Verbindungen, die sich als Säuren verhalten und mit Basen salzähnliche Verbindungen eingehen. Solche Körper, von denen wir in der Folge noch mehrere kennen zu lernen Gelegenheit haben werden, nannte man früher zum Unterschiede von den Sauerstoffsäuren Wasserstoffsäuren, eine Bezeichnung die gegenwärtig nicht mehr zulässig ist. Mit Basen, d. h. mit Metalloxyden zusammengebracht, bilden sie Salze, die sich aber von den Sauerstoffsalzen dadurch unterscheiden, dass sie nur aus dem Metall der Base und dem Salzerzeuger, Salzbildner oder Halogen (Chlor, Brom, Jod, Fluor) zusammengesetzt sind, während sich bei ihrer Bildung Wasser erzeugt und ausscheidet. In der Folge werden wir nicht von salzsauren Salzen, sondern von Chlormetallen, Chlorüren und Chloriden, nicht von jod- und bromwasserstoffsauren Salzen, sondern von Jodüren, Jodiden, Bromüren und Bromiden sprechen. Wie gross die Verwandtschaft des Chlors zu den Metalloxyden ist, geht daraus hervor, dass es unter gewissen Umständen selbst den Sauerstoff aus Verbindungen zu verdrängen vermag.

Chlormetalle. (Salzsaure Salze.)

Die Chlormetalle entstehen beim Zusammenbringen von Salzsäure mit Metalloxyden, ferner auch durch Behandeln gewisser Metalle, wie des Zinks und Eisens mit Salzsäure $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$) und durch Zusammenbringen gewisser Metalle mit Chlor, wobei die Verbindung (Verbrennung) häufig unter Feuererscheinung stattfindet. Die Chlormetalle sind meistens fest, nur

wenige sind flüssig. Sie lösen sich alle in Wasser, ausgenommen das Chlorsilber, das Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2) das Kupferchlorür (Cu_2Cl_2), das Thalliumchlorür ($TlCl_2$) und das Chlorblei ($PbCl_2$), welche letztere sich indess nur sehr schwer in Wasser lösen. Die Chlormetalle verbinden sich unter einander zu Chlorosalzen, so das Quecksilberchlorid mit Chlorkalium, Chlorammon, das Chlorsilber mit Chlornatrium u. s. w.

Erkennung des Chlors in der Salzsäure und den löslichen Chlormetallen.

Das Chlor lässt sich, wenn es in Gestalt von Salzsäure und löslichen Chlormetallen vorhanden ist, leicht dadurch nachweisen, dass man zu der mit etwas Salpetersäure sauer gemachten Lösung salpetersaures Silberoxyd setzt. Ist Chlor vorhanden, so entsteht ein weisser käsiger Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt, in Salpetersäure unlöslich, leicht löslich aber in Ammoniak ist. Salpetersaures Quecksilber erzeugt einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür; essigsaures Blei giebt in nicht zu sehr verdünnten Lösungen der Chlormetalle weisses Chlorblei, das sich in viel Wasser löst. Mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, entwickeln die Chlormetalle gelbgrünes Chlorgas, mit trocknem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erwärmt, geben sie rothbraune Dämpfe von Chlorchromsäure (CrO_2Cl_2), die sich in Ammoniak mit gelber Farbe lösen. Vor dem Löthrohre ertheilen die Chlormetalle der Flamme eine blaue Färbung, wenn man sie in der Phosphorsalzperle erhitzt, die vorher mit Kupferoxyd gesättigt worden ist.

Königswasser.

Die unter dem Namen Königswasser (Goldscheidewasser, Salpetersalzsäure) bekannte Flüssigkeit besteht aus einem Gemenge von zwei Theilen Salzsäure mit einem Theile Salpetersäure. Sie dient zum Auflösen des Goldes und Platins, welche Metalle, wie bekannt ist, weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure aufgelöst werden, ferner bei chemischen Analysen zum Auflösen von Schwefelmetallen und anderen schwer oxydirbaren Körpern. Das auflösende Princip in dem Königswasser ist das freie Chlor oder eine chlorhaltige Salpetersäure; durch das Auflösen wird das Metall in Chlormetall verwandelt. Der Process lässt sich so erklären, dass bei Zusammenbringen von Salzsäure mit Salpetersäure, der Wasserstoff der Salzsäure sich mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser verbindet, während Untersalpetersäure entsteht; das freigewordene Chor bleibt in der Flüssigkeit gelöst:

$$ClH + HNO_3 = H_2O + Cl + NO_2.$$

Nach neueren Untersuchungen von Gay-Lussac soll sich das Chlor nicht frei in der Flüssigkeit, sondern in einer Verbindung $N_2Cl_2O_2$ befinden.

Fernere Verbindungen des Chlors.

Das Chlor verbindet sich mit dem Schwefel und Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen, von denen die meisten den Sauerstoffverbindungen entsprechen. Von den Verbindungen des Schwefels mit dem Chlor sind folgende zu erwähnen:

Chlorschwefel.

Das Schwefelchlorür (Halb-Chlorschwefel S_2Cl_2) entsteht bei der Berührung von Chlor mit Schwefel. Es erscheint als eine bräunlich-gelbe, ölige Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruche und Geschmacke, deren spec. Gewicht 1,687 beträgt. Es beginnt bei 138° zu sieden und lässt sich unverändert überdestilliren. Mit Wasser zusammengebracht, zerlegt sich das Schwefelchlorür in Salzsäure, unterschweflige Säure und Schwefel ($2 S_2Cl_2 + 2 H_2O = 4HCl + S_2O_2 + S_2$). Man verwendet diese Verbindung in neuerer Zeit zum Vulkanisiren des Kautschuks.

Das Schwefelchlorid SCl_2 wird dargestellt, indem man an einem dunklen Orte das Chlorür längere Zeit mit Chlorgas behandelt; es gleicht der vorigen Verbindung, hat ein spec. Gewicht von 1,62, destillirt bei 64° unverändert über, und wird bei — 70° noch nicht fest. Durch Wasser wird das Chlorid auf ähnliche Weise wie das Chlorür zerlegt.

Das Schwefelsesquichlorür S_2Cl_6 wird dargestellt, indem man das Chlorid bis auf 55° erwärmt und so lange trockene atmosphärische Luft durchleitet, bis selbst bei 70° kein Chlor mehr fortgeht, was anfänglich der Fall ist. Der Siedepunkt dieser Verbindung liegt bei 78°. (Das Schwefeltetrachlorid SCl_4 ist nur in Verbindung mit andern Chloriden wie Antimonchlorür, Zinnchlorür etc. bekannt.)

Brom und Jod vereinigen sich mit dem Schwefel ebenfalls in mehreren Verhältnissen; die dadurch entstehenden Verbindungen sind jedoch noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden.

Chlorkohlenstoff.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Chlor sind:

1. das Kohlenstoffchlorür C_2Cl_2
2. das Kohlenstoffchlorid C_2Cl_4
3. das Kohlensesquichlorid C_2Cl_6
4. der Vierfach-Chlorkohlensoff CCl_4.

Von diesen ist das Kohlensesquichlorid C_2Cl_6 hervorzuheben, das bisweilen als Arzneimittel Anwendung findet. Man erhält es durch Einwirkung von Chlor auf Elaylgas bei Gegenwart von Wasser. Es ist weiss, krystallinisch, fast geschmacklos und von kampferartigem Geruche. Es schmilzt bei 160° und siedet bei 180°. Sein spec. Gewicht = 2,0. Leitet man diese Verbindung durch ein glühendes Rohr, so entsteht je nach Umständen das Kohlenstoffchlorid C_2Cl_4 als eine Flüssigkeit von 1,6 spec. Gewicht und 122° Siedepunkt oder das Kohlenstoffchlorür C_2Cl_2, welches in seideglänzenden Nadeln erscheint. Der Vierfach-Chlorkohlenstoff CH_4 endlich entsteht, indem man ein Gemenge von Chlor und Schwefelkohlenstoffdampf durch ein glühendes Rohr leitet und das beim Verdichten bildende Gewicht von Chlorschwefel mit Vierfach-Chlorkohlenstoff mit Natronlauge behandelt, welche ersteren zerstört und letzteren als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 1,63 spec. Gewicht und 77° Siedepunkt hinterlässt.

Chlorstickstoff. Die Verbindung des Stickstoffs mit dem Chlor, der Chlorstickstoff NCl_3 ist eine Flüssigkeit von gelblicher Farbe und stechendem, erstickendem Geruch, die beim Erwärmen und beim Berühren mit den meisten Gegenständen mit der grössten Heftigkeit explodirt; sie zerfällt dabei in Stickstoffgas und Chlorgas, und die plötzliche Entwickelung dieser Gase unter Wärme- und Lichtentwickelung ist die Ursache der Explosion. Sie ist eine sehr gefährliche Substanz, mit der ein ungeübter Chemiker nie umgehen darf. Sie wird erhalten, indem man durch eine Salmiaklösung Chlorgas leitet. Das Chlorgas verbindet sich mit dem Stickstoff des Salmiaks zu Chlorstickstoff und der Wassertoff mit dem übriggebliebenen und unzersetzten Chlor zu Salzsäure ($NH_4Cl + 6\,Cl = NCl_3 + 4\,HCl$).

Brom (Br).

(Atomgewicht = 80,0; spec. Gewicht = 2,97.)

Brom. Das Brom findet sich nicht frei, sondern an Magnesium und Natrium gebunden im Meerwasser, in der Mutterlauge vieler Salinen und in grösserer Menge als Brommagnesium in den Stassfurter Mineralien Carnallit, Kainit und Tachhydrit vor. Er findet sich ferner in den meisten Seegewächsen und Seethieren.

Eigenschaften. Das Brom ist das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Nichtmetall. Es erscheint als Flüssigkeit, die in

Masse betrachtet dunkelrothbraun, in dünnen Schichten hyacinthroth gefärbt ist; der Geruch ist stark und sehr unangenehm und dem des Chlors ähnlich. Eingeathmet wirkt das Gas ähnlich dem Chlor, nur intensiver. Das Brom ist in Wasser weniger löslich als das Chlor; die wässrige Lösung ist gelbroth und wird im Lichte gleich dem Chlorwasser unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung von Bromwasserstoffsäure zersetzt. 100 Th. Bromwasser enthalten bei 15^0 3,226 Th. Brom. Mit Wasser bildet das Brom bei 0^0 ein festes krystallisirtes Bromhydrat. Das Brom löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelwasserstoff und Bromwasserstoffsäure. In wässriger schwefliger Säure löst es sich ($H_2SO_3 + Br_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HBr$) zu Bromwasserstoffsäure; es siedet bei $+ 63^0$ und verwandelt sich dadurch in dunkelrothe Dämpfe. Bei $-24{,}5^0$ C. erstarrt es zu einer rothbraunen krystallinischen Masse. Gegen Farbstoffe verhält sich das Brom wie das Chlor; organische Substanzen werden von Brom gebräunt.

Das übrige Verhalten des Broms gegen Metalloïde und Metalle ist dem des Chlors analog, nur zeigt das Brom eine geringere Verwandtschaft als letzteres, weshalb das Chlor das Brom aus seinen Verbindungen austreibt.

Darstellung des Broms.

Das ältere Verfahren, Brom zu gewinnen, besteht darin, durch die bromhaltige Flüssigkeit einen Strom Chlorgas zu leiten und dieselbe dann mit Aether zu schütteln. Das Brom sei in der Flüssigkeit als Brommetall enthalten: bringt man Chlorgas hinzu, so verbindet sich das Chlor mit dem Metall zu Chlormetall und das Brom wird ausgeschieden. Der Aether löst es auf und bildet eine gelb oder braun gefärbte Schicht, die auf der übrigen Flüssigkeit schwimmt. Diese Schicht wird mit Kali behandelt, wodurch bromsaures Kalium und Bromkalium entstehen; die Masse wird zur Trockne verdampft und erhitzt, um das bromsaure Salz in Brommetall zu verwandeln. Die trockene Masse wird dann mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd destillirt. Der Vorgang ist derselbe wie bei der Bereitung des Chlors aus dem Chlornatrium:

$$MnO_2 + MgBr_2 + 2\,H_2SO_4 = MgSO_4 + MnSO_4 + Br_2 + 2\,H_2O.$$

Das Brom entweicht gasförmig und wird in einer sehr gut abgekühlten Vorlage aufgefangen, in welcher sich etwas concentrirte Schwefelsäure befindet. Da das Brom specifisch schwerer, als die Schwefelsäure ist, so schwimmt letztere auf dem Brom und verhindert das Verdampfen desselben.

Gegenwärtig wendet man zwar ebenfalls die Destillation der

bromhaltigen Substanzen mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd an, bedient sich aber der bromhaltigen abgedampften Mutterlaugen von der Verarbeitung der Carnallite und Kainite auf Kalisalze.

Verbindungen des Broms.

Verbindungen des Broms.

Von den Oxydationsstufen des Broms ist mit Sicherheit nur die Bromsäure bekannt, welche in ihrer Zusammensetzung der Chlorsäure (vergl. S. 121) entspricht und ausserdem auch die unterchromige Säure HBrO. Letztere bildet sich analog der unterchlorigen Säure bei der Einwirkung des Broms auf Alkalien, von Brom auf eine Lösung von salpetersaurem Silber, von Bromwasser auf Quecksilberoxyd u. s. w. Sie besitzt im freien Zustande einen eigenthümlichen Geruch, wirkt bleichend und zersetzt sich leicht in Brom und in Sauerstoff. Durch die Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure bildet sich nach Kämmerer Ueberbromsäure $HBrO_4$, während Chlor entweicht. Sie erscheint als eine farblose ölige Flüssigkeit, die weder von Salzsäure zersetzt, noch von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff reducirt wird.

Bromsäure.

Die Bromsäure $HBrO_3$ erscheint als eine farblose, ölartige, geruchlose, sehr saure Flüssigkeit, die schon bei 100° in Brom und Sauerstoff zerfällt. Man stellt sie auf analoge Weise wie die Chlorsäure, durch Zersetzen nämlich des bromsauren Bariums mit Schwefelsäure oder am besten durch Zersetzen von bromsaurem Silber mittels Brom dar. Die bromsauren Alkalien stellt man am besten dar, indem man Brom in eine mit Chlor bis zum Beginn des Aufbrausens gesättigte Lösung kohlensaurer Alkalien einträgt; Chlorgas entweicht und man erhält reines bromsaures Alkali. Die bromsauren Salze werden ebenfalls durch die Hitze in Sauerstoff und Brommetalle, oder in Sauerstoff, Brom und Metalloxyd, aber nicht in Ueberbromsäure zerlegt. Mit brennbaren Körpern zusammengetrieben, detoniren sie heftig.

Bromwasserstoffsäure.

Die der Salzsäure entsprechende Verbindung des Broms mit dem Wasserstoff ist die Bromwasserstoffsäure (Hydrobrom) HBr. Sie erscheint als Gas, wird vom Wasser in grosser Menge absorbirt und verhält sich gegen Metalle und Metalloxyde ähnlich der Salzsäure. Man erhält sie als Gas, indem man Bromkalium mit etwas Schwefelsäurehydrat übergiesst und destillirt, es entwickelt sich Bromgas und Bromwasserstoffgas; indem man beide

Gase unter Quecksilber auffängt, erhält man Bromwasserstoffgas rein, während Brom vom Quecksilber absorbirt wird. Eine andere Methode, diese Säure darzustellen, besteht darin, 5 At. Brom, 1 At. Phosphor (gewöhnlichen oder amorphen) und 4 At. Wasser in einer Gasentwicklungsflasche auf einander einwirken zu lassen. Das Wasser wird zersetzt, der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem Phosphor zu Phosphorsäure und der Wasserstoff mit dem Brom zu Bromwasserstoff ($2P + 5Br_2 + 8H_2O = 10HBr + 2H_3PO_4$). Man kann wässerige Säure darstellen, wenn man durch Wasser, in welchem sich Brom suspendirt befindet, Schwefelwasserstoffgas leitet, es setzt sich Schwefel ab und man erhält in Lösung Bromwasserstoffsäure ($Br_2 + H_2O + H_2S = S + 2HBr + H_2O$). Endlich erhält man sie, indem man zu schwefligsaurem Barium, das in Wasser suspendirt ist, Brom bringt; schwefelsaures Barium scheidet sich ab und Bromwasserstoffsäure bleibt in Lösung ($BaSO_3 + H_2O + Br_2 = BaSO_4 + 2HBr$).

Ausser den genannten Verbindungen ist noch zu erwähnen der Bromstickstoff, der ebenso wie der Chlorstickstoff zu den gefährlichsten Substanzen gehört.

Erkennung des Broms in den Verbindungen.

Brom lässt sich in allen Lösungen dadurch erkennen, dass man beim Behandeln der Flüssigkeit mit Chlorwasser und nachherigem Schütteln mit Aether eine auf der unteren Flüssigkeit schwimmende gelb oder braungelb gefärbte Aetherschicht erhält, welche Stärkekleister gelbbraun färbt. Besser ist es, anstatt des Aethers Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, welche durch Brom rothgelb gefärbt werden, anzuwenden. In trockenen Substanzen weist man es nach durch Erhitzen derselben mit zweifachschwefelsaurem Kali, wobei sich braune Dämpfe von Brom entwickeln. Durch salpetersaures Silberoxyd wird aus den Lösungen der Brommetalle Bromsilber gefällt, dieser Niederschlag ist von gelblicher Farbe und von dem ähnlichen Chlorsilberniederschlage durch weniger leichte Löslichkeit in Ammoniak zu unterscheiden. Eine mit Kupferoxyd gesättigte Phosphorsalzperle färbt, nach Zusatz eines Brommetalles die Löthrohrflamme grünlichblau.

Anwendnng des Broms.

Das Brom wird in Form von Brommetallen ähnlich dem Jod in der Photographie und als Arzneimittel, ausserdem seit einiger Zeit zur Erzeugung violetter, rother und blauer Thonfarben verwendet.

Jod (J).

(Atomgewicht = 127; spec. Gewicht = 4,94.)

Jod. Das Jod ist ein Element, dass sich in der Natur nie frei und in grosser Menge, wohl aber überaus verbreitet findet. Es Vorkommen. scheint als Trabant des Chlors dieses Element fast in allen seinen Verbindungen zu begleiten. Man findet es ebenso wie das Chlor und Brom an Magnesium und Natrium gebunden in den Tangen, Meerschwämmen, in den Mollusken, in der Asche der Seepflanzen, im Mineralreiche als Jodsilber, ferner im Chilisalpeter und in gewissen Varietäten des Phosphorits (so z. B. in der von Amberg in der bayerischen Oberpfalz), in einigen Mineralwässern und in kleiner Menge in allen Gewässern, aus welchen es in die Süsswasserpflanzen (z. B. Nasturtium, Phellandrium, Veronica Beccabunga, Acorus Calamus) und Süsswasserthiere (Fische, Krebse, Blutegel) übergeht, in deren Asche das Jod neuerdings angetroffen worden ist. Auch in dem Torf, den Steinkohlen, den Braunkohlen, der Potasche aus Runkelrüben und in anderen Substanzen findet sich das Jod in nicht unbedeutender Menge [1]).

Eigenschaften. Das Jod ist ein fester, bläulich schwarzer, metallglänzender Körper, der gewöhnlich in krystallinischen Schuppen erscheint, deren Grundform das rhombische Oktaëder ist. Beim Erhitzen verwandelt es sich in violette Dämpfe. Es zerstört organische Substanzen und färbt die Haut vorübergehend braungelb. Das Jod löst sich etwas in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether, Jodkalium und Jodwasserstoffsäure. Diese Lösungen zersetzen sich leicht; es bilden sich Jodwasserstoffsäure und Jodsäure. Ausgezeichnete Lösungsmittel des Jodes sind Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In letzterem löst es sich mit prächtig violetter Farbe, die so intensiv ist, dass sie als empfindliches Reagens auf Jod dient. Es löst sich ferner in Benzol und Steinöl. In unterschwefligsaurem Natrium löst es sich unter Bildung von Tetrathionsäure und Jodnatrium zu einer farblosen Flüssigkeit, in arsenigsaurem Natrium ist es unter Bildung von Jodwasserstoff und Arsensäure, in Brechweinsteinlösung unter Entstehung von Antimonsäure und Jodwasserstoff löslich. — Mit

1) Das Jod ist auch in der atmosphärischen Luft und im Thau und Regenwasser als constanter Bestandtheil gefunden worden (in Paris enthielten 4000 Liter Luft $^1/_{5000}$ Milligramm, 10 Liter Regenwasser $^1/_5$ — $^1/_2$ Milligramm).

Schwefelwasserstoff bildet es Jodwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel, mit schwefliger Säure erzeugt es Jodwasserstoff und Schwefelsäure. Das Jod schmilzt bei + 107° und siedet bei 175°, die Dämpfe haben im gesättigten Zustande eine tiefblaue, in verdünnter Gestalt eine violette Farbe. Trotz des hohen Siedepunktes verdampft das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Verbreitung eines chlorähnlichen Geruches. Stärkemehl wird durch Jodlösung intensiv blau gefärbt. Das Jod schmeckt scharf und zusammenziehend und ist ein heftiges Gift. Es verbindet sich direct weder mit Wasserstoff noch mit Sauerstoff und obgleich es mit dem Chlor und Brom in Bezug auf seine Verbindungen die grösste Aehnlichkeit hat, ist doch seine Verwandtschaft zu anderen Körpern weit schwächer, als die der genannten Elemente. Mit den Metallen verbindet es sich zu Jodüren und Jodiden, von denen einige sehr schön gefärbt sind.

Darstellung des Jodes.

Man stellt das Jod aus den Mutterlaugen jodhaltiger Mineralwässer oder aus der Varek- und Kelpsoda auf dieselbe Weise wie das Brom dar, nur setzt man erst gegen das Ende der Operation das Mangansuperoxyd zu, weil sich sonst Chlor entwickeln würde. Auch durch Erhitzen der jodhaltigen Mutterlaugen mit Eisenchloridlösung lässt sich alles Jod überdestilliren ($2\,NaJ + Fe_2Cl_6 = J_2 + 2\,NaCl + 2\,FeCl_2$). In den chemischen Fabriken pflegt man die Mutterlauge des Kelps zur Trockne abzudampfen und den Rückstand mit Mangansuperoxyd zu glühen, um die darin enthaltenen Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze umzuwandeln, darauf die geglühte Masse mit Wasser zu behandeln, abzufiltriren und durch die abfiltrirte Flüssigkeit Chlorgas zu leiten. Durch das Chlor wird das Jod gefällt ($MgJ_2 + Cl_2 = MgCl_2 + J_2$). Das ausgeschiedene Jod wird nach dem Abpressen und Trocknen durch Sublimation in thönernen Retorten gereinigt.

Aus dem Chilisalpeter, welcher im rohen Zustande kleine Mengen von Jod in Gestalt von jodsaurem Natrium enthält, kann man das Jod durch Einleiten von schwefliger Säure in die Mutterlauge erhalten oder durch Fällen mit Untersalpetersäure.

Anwendung des Jodes.

Das Jod dient als Arzneimittel, ferner in der Photographie und in neuerer Zeit massenhaft zur Herstellung gewisser Theerfarben (Jodviolett, Jodgrün) und zur Bereitung von Cyanin.

Verbindungen des Jodes.

Verbindungen des Jodes. Das Jod verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

1. die Jodsäure J_2O_5.
2. die Ueberjodsäure J_2O_7.

Jodsäure. Die Jodsäure als Anhydrid J_2O_5 erscheint in weissen Krystallen von zusammenziehendem saurem Geschmack, die sich leicht in Wasser und wässerigem Alkohol, aber nicht in wasserfreiem Alkohol lösen. Bei $+ 300^0$ zerfällt sie in Jod und Sauerstoff. Sie bildet mit Wasser die gewöhnliche Jodsäure HJO_3. Ein Hydrat derselben $2(HJO_3) + nH_2O$. Eines derselben (von Kämmerer untersucht) erstarrt bei -17^0 zu hexagonalen Tafeln, deren Schmelzpunkt zwischen -15 und -12^0 liegt. Bei gewöhnlicher Temperatur erscheint es als ein dickes Oel, welches Papier in Pergamentpapier überführt. Die Jodsäure stellt man durch Behandeln des Jodes mit Salpetersäure oder durch Zerlegen des jodsauren Bariums, das analog dem chlorsauren Barium dargestellt worden ist, mit Schwefelsäure dar. Sie findet sich natürlich in kleiner Menge in dem Chilisalpeter. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas scheiden aus ihr Jod aus.

Ueberjodsäure. Die Ueberjodsäure HJO_4 (als Anhydrid J_2O_7 nicht bekannt) krystallisirt in rhomboëdrischen Krystallen, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen. Die Lösung derselben zersetzt sich beim Kochen nicht. Bei 190^0 zerfällt die Säure in Jodsäure und Sauerstoff. Die Ueberjodsäure erhält man, indem man Jod mit Wasser zusammenbringt und durch das Gemenge Chlorgas leitet, es bildet sich Chlorjod, das sich mit dem Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure zersetzt. Man sättigt dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium und behandelt die Flüssigkeit, welche jodsaures Natrium enthält, von Neuem mit Chlorgas; wodurch sich überjodsaures Natrium bildet. Das überjodsaure Natrium wird durch Chlorbarium zersetzt und das entstandene überjodsaure Barium durch Schwefelsäure zerlegt.

Jodwasserstoff. Die Verbindung des Jodes mit dem Wasserstoff, die Jodwasserstoffsäure (Hydrojod) HJ, hat grosse Aehnlichkeit mit der Brom- und Chlorwasserstoffsäure. Sie wird durch Zersetzen des Jodphosphors mit Wasser oder durch Zusammenbringen von Phosphor (gewöhnlichem oder amorphem) Jod und Wasser dar-

gestellt ($2P + 5J_5 + 8H_2O = 10HJ + 2H_3PO_4$). Man erhält sie auch durch Zersetzen des Schwefelwasserstoffs mit Jod (das man am besten vorher in Schwefelkohlenstoff gelöst hat) beim Zusammenbringen von Jod mit sehr verdünnter wässriger schwefliger Säure, oder durch Behandeln einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium mit Jod ohne Anwendung von Wärme. Sie löst Jod auf. Chromsäure reducirt sie zu Chromoxyd, Eisenoxyd zu Eisenoxydul, Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium, concentrirte Schwefelsäure zu schwefliger Säure; bei allen diesen Reductionen wird freies Jod abgeschieden.

Erkennung des Jodes in den Jodmetallen.

In trockenen Substanzen lässt sich das Jod, wenn es, wie es gewöhnlich der Fall ist, als Jodkalimetall vorhanden ist, leicht dadurch erkennen, dass man erstere in einem trockenen Probirgläschen mit Eisenchloridlösung oder mit zweifachschwefelsaurem Kalium erhitzt; ist Jod vorhanden, so entwickeln sich violette Dämpfe. In Flüssigkeiten weist man es nach, indem man entweder durch dieselben Chlorgas leitet, wodurch das Jod gefällt wird, oder einige Tropfen rothe rauchende Salpetersäure oder besser eines Gemisches von dieser Säure mit Schwefelsäure zu der Flüssigkeit setzt und dann mit Stärkekleister prüft, in welchem Falle sich das Jod durch die entstehende violette oder blauschwarze Färbung zu erkennen giebt. Man kann auch die zu prüfende Flüssigkeit mit Eisenchloridlösung, welche das Jod frei macht ($2NaJ + Fe_2Cl_6 = J_2 + 2NaCl + 2FeCl_2$) und dann mit etwas Schwefelkohlenstoff (oder Chloroform) zusammenschütteln; war Jod vorhanden, so erscheint der Schwefelkohlenstoff schön violett gefärbt. Die Auflösungen der Jodmetalle geben mit salpetersaurem Silber einen gelblichen Niederschlag von Jodsilber, der sich von dem entsprechenden Brom- und Chlorsilberniederschlag durch fast vollständige Unlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet. Palladiumchlorür erzeugt in aufgelösten Jodmetallen einen schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür.

Fluor (Fl).

(Atomgewicht = 19; berechnetes spec. Gewicht = 1,16 — 1,29.)

Fluor.

Das Fluor war das einzige Element, das bis auf die neueste Zeit noch nicht isolirt dargestellt worden war, sondern nur aus seinen Verbindungen erschlossen wurde. In der neueren Zeit hat man jedoch das Fluor durch Zersetzen eines wasserfreien Fluor-

metalls mittelst Chlorgas oder nach Kämmerer durch Zersetzen von Fluorsilber durch Jod dargestellt. Es erscheint als farbloses Gas von eigenthümlichem Geruche, bleicht Pflanzenfarben nicht, greift Glas nicht an und zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es verbindet sich mit allen Metallen, ausgenommen mit Gold und Platin. Das Fluor zeichnet sich durch stark oxydirende Eigenschaften aus und verwandelt bei Gegenwart von Sauerstoff Kali in Kaliumsuperoxyd.

Man findet das Fluor in der Natur mit Calcium verbunden im Flussspath (Fluorcalcium $CaFl_2$), mit Aluminium verbunden im Topas (eine Verbindung von Fluor mit Aluminium und Silicium mit kieselsaurem Aluminium), im Kryolith ($AlFl_3$, 3 NaFl), Nipholith ($AlFl_3$, 2 NaFl) und Chiolith (2 $AlFl_3$, 3 NaFl) in den meisten natürlich vorkommenden phosphorsauren Salzen wie in dem Apatit und Grünbleierz und in einigen Feldspath- und Glimmerarten. Es findet sich ferner im Meerwasser und vielen Mineralwässern. In dem thierischen Organismus kommt es in den Knochen und in dem Email der Zähne, im pflanzlichen Organismus als wesentlicher Pflanzenbestandtheil vor. Ueberhaupt scheint das Fluor ein ebenso verbreitetes Element als das Jod und der Phosphor zu sein.

Mit Sauerstoff verbindet es sich nicht.

Fluorwasserstoff. Das Fluor verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure (Hydrofluor) HFl. Diese Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, farblos, röthet Lakmus, ist von stechendem, durchdringendem Geruch und äusserst ätzendem Geschmacke. Sie zerstört augenblicklich animalische Substanzen und verursacht auf der Haut gefährliche Geschwüre. Sie erstarrt in der Kälte nicht und siedet bei $+ 15^{0}$. Sie löst sich leicht in Wasser; jeder in das Wasser fallende Tropfen verursacht ein Geräusch, als wenn man ein glühendes Eisen in dasselbe tauchte. An der Luft verbreitet sie weisse Dämpfe. Mit vielen Metallen verbindet sie sich unter Wasserstoffentwickelung zu Fluormetallen oder Fluorüren: Platin und Gold werden von ihr nicht angegriffen, von den übrigen Metallen Blei am wenigsten. Die Fluorwasserstoffsäure greift Glas an, indem sie demselben die Kieselerde entzieht und mit derselben Kieselflusssäure bildet (siehe Silicium).

Darstellung des Fluorwasserstoffs. Man stellt die Flusssäure dar, indem man Flussspath (Fluorcalcium $CaFl_2$) mit concentrirter Schwefelsäure in einem platinenen oder bleiernen Destillirapparat erhitzt. Die Flusssäure geht in die Vorlage, die ebenfalls von Platin oder Blei sein muss,

über. Da die wasserfreie Säure niemals angewendet wird, so ist es gebräuchlich, in die Vorlage etwas Wasser zu bringen, in welchem sich die gasförmige Säure auflöst. Sie wird in Gefässen von Blei oder Platin aufbewahrt. Der Vorgang der Bereitung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = 2\,HFl + CaSO_4\,.$$

Anstatt des Calciumfluorids kann man auch Kryolith verwenden.

Anwendung der Flusssäure. Wegen ihrer Eigenschaft, Kieselerde aufzulösen, ist die Flusssäure in der analytischen Chemie ein sehr geschätztes Mittel, um bei den Mineralanalysen Silicaten die Kieselerde zu entziehen und die Analyse derselben zu erleichtern. Diese Eigenschaft wird ferner benutzt bei dem Glasätzen. Zu diesem Zwecke überzieht man die Glasplatte mit Wachs, Paraffin oder mit einem Firniss, zeichnet auf diesen Ueberzug die zu ätzende Zeichnung und bringt darauf die Platte über ein Gefäss, dass Flusssäure entwickelt. Nach einiger Zeit wird die Zeichnung in das Glas geätzt sein.

Erkenuung derselben. Die Flusssäure und das Fluor lassen sich in allen Verbindungen an der Eigenschaft der ersteren, Glas zu ätzen, erkennen.

Phosphor (P).

(Atomgewicht = 31; spec. Gewicht = 1,826—1,84.)

Phosphor. Der Phosphor ist ein Element, das viele Eigenschaften mit dem Arsen und dem Stickstoff theilt. Er findet sich in der Natur nie frei, gewöhnlich mit Sauerstoff verbunden, als Phosphorsäure vor. Er kommt in vielen Mineralien, z. B. im Sombrerit (phosphorsaures Calcium und phosphorsaures Aluminium), im Apatit (phosphorsaures Calcium, Chlorcalcium und Fluorcalcium), im Grünbleierz (phosphors. Blei, Chlorblei und Fluorblei), im Mimetesit (arsensaures Blei, Chlorblei und Fluorblei), im Wawellit (phosphors. Aluminium und Fluoraluminium) und vielen Eisenerzen, namentlich im Vivianit vor. Die phosphorsäurehaltigen Mineralien finden sich nirgends in grosser Quantität, jedoch allgemein verbreitet, so dass die Phosphorsäure einen nie fehlenden Bestandtheil der durch die Verwitterung der Gesteine entstandenen Ackererde bildet. Aus dem Ackerboden gelangt die Phosphorsäure in die Pflanzen, zu deren Ernährung sie nothwendig ist, und aus den Pflanzen in die Thiere,

Vorkommen des Phosphors.

welche die Phosphorsäureverbindungen in ihrem Körper zurückhalten und zur Bildung des Knochengerüstes verwenden, dessen mineralische Bestandtheile zum grössten Theile phosphorsaures Calcium sind. Die Pflanzen und Thiere arbeiten aber gewissermaassen dem Chemiker vor, indem sie den Phosphor des Bodens sammeln und in ihren Organismen aufspeichern, auf dieselbe Weise, wie die Pflanzen das Kali und das Jod des Bodens gleichsam concentriren und es dadurch ermöglichen, dass Phosphor, Kali und Jod so billig dargestellt werden können, als es jetzt der Fall ist. In organischer Verbindung findet sich der Phosphor in den eiweissartigen Substanzen und im Hirnfette.

Eigenschaften des Phosphors.

Der Phosphor ist ein fester, durchscheinender, im frisch destillirten Zustande fast farbloser Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur sich schneiden lässt und gebogen werden kann, ohne zu zerbrechen. Er ist von schwachem eigenthümlichen knoblauchähnlichen Geruch. Aus Lösungen lässt sich der Phosphor in tesseralen Krystallen erhalten, die Grundform derselben ist das Rhombendodekaëder. Bei $+ 34^0$ wird der Phosphor spröde, schmilzt bei 44^0 zu einer farblosen Flüssigkeit, siedet bei ungefähr 290^0 und verwandelt sich dabei in farblose Dämpfe, deren Dichte 4,326 beträgt. An der Luft bildet der Phosphor weisse Nebel um sich, die früher für phosphorige Säure, später (nach S c h ö n b e i n) für salpetrigsaures Ammoniak gehalten wurden; noch später nahm man (nach M e i s s n e r) an, dass der Phosphor, indem er den Sauerstoff der Luft polarisirt, sich mit dem Ozon verbindet, dagegen das Antozon Wasserdampf anzieht und sich zu Nebel (Antozonnebel) verdichtet; bis auf 75^0 erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit weisser leuchtender Flamme zu Phosphorsäure, die in Gestalt eines weissen Rauches auftritt, der mit Antozonnebel gemischt ist; das Entzünden des Phosphors geschieht auch durch Reiben; daraus folgt, dass bei allen Operationen mit Phosphor zur Verhütung von Unglücksfällen die grösste Sorgfalt angewendet werden muss und zwar um so mehr, als der Phosphor zu den tödtlichen Giften gehört. Der Phosphor leuchtet im Dunkeln; dieses Leuchten rührt von einer langsamen Verdampfung des Phosphors und nicht von einer Oxydation her, da der Phosphor in allen Gasarten und in allen Dämpfen leuchtet. Im Sauerstoffgase leuchtet der Phosphor erst, wenn er bis auf $+ 24^0$ erwärmt worden ist. Der Phosphor löst sich in kleiner Menge in Wasser, in grösserer in Aether, fetten und ätherischen Oelen, Chlorschwefel, Chlorphosphor, Schwefelphosphor und in dem Schwefel-

kohlenstoff. Der Phosphor kommt in vier allotropischen Zuständen vor. Die erste Modification ist die oben beschriebene (der gewöhnliche oder krystallisirte Phosphor); die zweite der rothe oder amorphe Phosphor, bildet sich, wenn man Phosphor im trockenen Zustande im luftleeren Raume oder in Kohlensäure, Stickstoff u. s. w. der Einwirkung einer Temperatur (240 bis 250°) längere Zeit aussetzt, die der seines Siedepunktes nahe liegt. Der rothe Phosphor erscheint in Masse dem Realgar (rothem Schwefelarsenik) nicht unähnlich, ist von muschligem Bruche, spröde und von unvollkommenem Metallglanz; als feines Pulver ist die Farbe zwischen carmin- und scharlachroth. Der rothe Phosphor ist unveränderlich an der Luft, ohne Geruch, in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors unlöslich. Sein spec. Gewicht = 1,9—2,1. Bei 261° geht er in einer Atmosphäre von Kohlensäure wieder in gewöhnlichen Phosphor über.

Rother oder amorpher Phosphor.

Darstellung des Phosphors.

Früher stellte man den Phosphor aus gefaultem Harn dar. Jetzt bedient man sich dazu der Knochen, die, wie schon erwähnt wurde, eine bedeutende Menge Phosphor als phosphorsaures Calcium enthalten. Zu diesem Zwecke entfernt man zuerst die Gallerte durch Auskochen aus denselben, um sie als Leim zu benutzen, oder glüht dieselben bis zur Zerstörung der organischen Substanz. Die Knochen enthalten

im ungebrannten Zustande	11—12	Proc. Phosphor
als Knochenkohle	16—18	„ „
als weissgebrannte Knochen	20—25,5	„ „

Die weissgebrannten Knochen werden zu einem feinen Pulver zermahlen und das Knochenpulver mit Schwefelsäure und Wasser zersetzt, die helle Flüssigkeit von dem Bodensatze abgegossen, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, mit Kohlenpulver gemischt und dann getrocknet. Die getrocknete Masse wird darauf in eine steinerne Retorte gebracht, deren Hals durch ein Rohr in eine thönerne Vorlage führt, in welcher sich Wasser befindet. Das Rohr führt bis in das Wasser hinab. Ausserdem ist noch ein Rohr zum Ableiten der sich reichlich entwickelnden Gasarten vorhanden. Die Retorte wird in einen Windofen gestellt und allmälig bis zum Rothglühen erhitzt; anfänglich entwickelt sich Gas, bald aber auch Dämpfe, die sich in dem Rohre verdichten und an dem Boden der Vorlage als Phosphor absetzen. Der erhaltene Phosphor wird durch Filtration über grob gepulverte Knochenkohle oder durch Destillation aus gusseisernen Retorten gereinigt und in Form von dünnen langen Stangen gebracht.

Der Vorgang bei der Phosphorbereitung ist folgender. Durch Zersetzen des Knochenpulvers ($Ca_3(PO_4)_2$) mit Schwefelsäure bildet sich Gyps und saures Calciumphosphat ($CaH_4(PO_4)_2$:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4).$$

Das saure Calciumphosphat ist in Wasser löslich; man giesst die klare Lösung von dem unlöslichen Gypse ab und dampft sie unter Zusatz von Kohlenpulver bis zur Trockne ein. Die trockene Masse ist ein Gemenge von Calciummetaphosphat ($Ca(PO_3)_2$) mit Kohle, das beim Erhitzen in der Retorte folgende Zersetzung erleidet:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = 2P_2 + 10CO + Ca_3(PO_4)_2.$$

Es werden mithin $^2/_3$ der in dem Gemenge enthaltenen Phosphorsäure durch die Kohle reducirt, während das letzte Drittel in Gestalt von Calciumtriphosphat in der Retorte zurückbleibt.

Eine andere Methode der Darstellung des Phosphors besteht darin, Knochenkohle (schwarzgebrannte Knochen) mit Kohle und Quarzsand auf dieselbe Weise in dem nämlichen Apparate zu erhitzen. Die in dem Quarzsand enthaltene Säure, die Kieselsäure oder Kieselerde, verbindet sich mit dem Kalk der Knochen zu kieselsaurem Calcium, während die freigewordene Phosphorsäure durch die Kohle, wie Oben ihres Sauerstoffs beraubt wird.

Anwendung des Phosphors zu Streichhölzern. Der Phosphor findet die ausgedehnteste Anwendung in der Fabrikation der Zündrequisiten. Die geräuschlos brennenden werden angefertigt, indem man Phosphor in einem eisernen Mörser unter Wasser schmilzt und dann zu dem geschmolzenen Phosphor so viel arabisches Gummi oder Leim zusetzt, dass ein dicker Schleim entsteht, welcher bis zum völligen Erkalten der Masse gerührt wird, um den Phosphor vollkommen fein zu zertheilen. Darauf reibt man mit der Masse Bleisuperoxyd oder Mennige oder Mangansuperoxyd und Salpeter auf das innigste zusammen und taucht in die flüssige Masse die vorher mit Schwefel oder mit Stearinsäure überzogenen Spitzen der Hölzchen. Diese Hölzchen werden vorsichtig getrocknet. — Der rothe Phosphor, welchem man bei der Darstellung der Reibzündhölzer an die Stelle des gewöhnlichen zu setzen suchte, findet gegenwärtig in den sogenannten schwedischen Zündhölzern eine ausgedehnte Anwendung. — Der Phosphor dient

Zu Rattengift. ferner zur Vergiftung der Ratten und Mäuse. Die Phosphorpaste wird dargestellt, indem man Phosphor unter Wasser schmilzt und dann Mehl hinzurührt, bis ein Brei entsteht. Der Phosphor wird ausserdem noch zur Bereitung der Phosphorsäure, gewisser Theerfarben und anderer Präparate angewendet.

Erkennen des Phosphors.

In Vergiftungsfällen erkennt man den Phosphor, falls er noch nicht völlig oxydirt ist, durch das Leuchten der Gase im Dunkeln, wenn die mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte Masse in einem besondern Destillirapparate der Destillation unterworfen wird. Bringt man in die Dämpfe einen mit Silberlösung getränkten Papierstreifen, so wird bei Vorhandensein von Phosphor auf dem Papier ein dunkelgrau und metallisch glänzender Ueberzug sich bilden.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Oxydationsstufen des Phosphors.

Der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

1. die unterphosphorige Säure P_2O,
2. die phosphorige Säure P_2O_3,
3. die Phosphorsäure P_2O_5.

Unterphosphorige Säure.

Die unterphosphorige Säure P_2O ist als Anhydrid nicht, sondern nur in der Verbindung H_3PO_2 bekannt. Sie erscheint als farblose, sehr saure, nicht krystallisirbare Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure zerfällt ($4\,H_3PO_2 = 2\,PH_3 + 2\,H_3PO_4$). Sie ist in Wasser sehr leicht löslich. Mit Basen bildet sie die unterphosphorigsauren Salze. Man erhält die unterphosphorige Säure, indem man Phosphorbarium mit Wasser zusammenbringt; es bildet sich Phosphorwasserstoffgas — welches entweicht und sich beim Zusammentreten mit atmosphärischer Luft entzündet — und phosphorsaures und unterphosphorigsaures Barium. Das phosphorsaure Barium ist im Wasser unlöslich und wird durch Abfiltriren getrennt. Das unterphosphorigsaure Barium wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die vom schwefelsauren Barium abfiltrirte Lösung vorsichtig abgedampft. Wenn man Phosphor mit Kalkmilch, Lösungen von Kali, Natron oder Baryt erhitzt, so bildet sich ebenfalls unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas unterphosphorigsaures Salz. Die unterphosphorige Säure ist eines der kräftigsten Reductionsmittel, indem sie in eine höhere Oxydationsstufe des Phosphors übergehen strebt. Aus Gold-, Silber- und Quecksilberlösungen wird durch sie das Metall regulinisch gefällt. Alle Salze, ausgenommen das Bleisalz, sind im Wasser sehr leicht löslich. Sie zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie die Salze der phosphorigen Säure. Beim Kochen mit Natronlauge entwickeln sie Wasserstoffgas und geben phosphorsaure Salze. Im trockenen Zustande erhitzt, zer-

fallen sie in phosphorsaures Salz, das zurückbleibt und in nicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorige Säure. Die phosphorige Säure (Phosphortritoxyd) PO_3 ist diejenige Oxydationsstufe, welche sich stets bildet, wenn Phosphor bei nicht hinreichendem Luftzutritte verbrennt. Man kennt sie als Anhydrid und wasserhaltig als H_3PO_3. Als Anhydrid bildet sie ein weisses, nicht krystallinisches Mehl, das begierig Feuchtigkeit an sich zieht und an der Luft sich entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt. Die wasserhaltige Säure ist fest, krystallinisch, durchscheinend und zerfällt beim Erhitzen wie die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure und nicht entzündlichen Phosphorwassertoff.

Man erhält diese Säure wasserfrei, wenn man Phosphor in einer Glasröhre, die an dem einen Ende verschlossen und an dem anderen in eine lange Spitze ausgezogen ist, anzündet. Da die Luft in diesem Falle nur spärlich Zutritt hat, so kann sich keine Phosphorsäure, sondern nur phosphorige Säure bilden. Während des Verbrennens bildet sich eine leichte, voluminöse Masse, die sich sublimiren lässt; sie besteht aus wasserfreier phosphoriger Säure. Die wasserhaltige Säure stellt man durch Oxydation des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure oder durch Behandeln von Phosphorchlorür (PCl_3) mit Wasser dar, der Sauerstoff des Wassers vereinigt sich mit dem Phosphor zu phosphoriger Säure und das Chlor mit dem Wasserstoff zu Salzsäure:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl.$$

Mit Basen bildet diese Säure die phosphorigsauren Salze, die im Wasser meistens unlöslich sind und beim Erhitzen in phosphorsaure Salze übergehen, während fast immer nur reines Wasserstoffgas entweicht. Es rührt dies daher, dass das in den Salzen enthaltene Wasser zersetzt wird; der Sauerstoff oxydirt die phosphorige Säure zu Phosphorsäure und der Wasserstoff wird frei. Die sogenannten edlen Metalle werden aus ihren Lösungen durch die phosphorigsauren Salze regulinisch gefällt, aus arseniger Säure und schwefliger Säure scheiden sie Arsen und Schwefel ab.

Phosphorsäure (P_2O_5).

Phosphorsäure. Die Phosphorsäure kommt in der Natur in grosser Menge, aber nie frei, sondern stets in Form von Salzen im Mineralreiche, im Pflanzenreiche und im Thierreiche vor (siehe Seite 136).

Allgemeines über d. Phosphorsäure. Im menschlichen Körper findet man diese Säure

als phosphorsaures Calcium und phosphorsaures Magnesium in den Knochen. Man kennt die Phosphorsäure als Anhydrid und in drei verschiedenen Hydraten. Diese drei Hydrate sind:

das erste Hydrat, bestehend aus HPO_3
das zweite Hydrat, bestehend aus $H_4P_2O_7$
das dritte Hydrat, bestehend aus H_3PO_4

Diese Modificationen der Phosphorsäure unterscheiden sich von einander durch die meisten ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, besonders auch durch die Zusammensetzung ihrer Salze. Man bezeichnet diese verschiedenen Modificationen folgendermaassen:

1. die Metaphosphorsäure HPO_3;
2. die Pyro- oder Paraphosphorsäure $H_4P_2O_7$;
3. die gewöhnliche Phosphorsäure H_3PO_4.

Wasserfreie Phosphorsäure. Die wasserfreie Phosphorsäure oder das Phosphorsäure-Anhydrid P_2O_5 hat mit der wasserfreien Schwefelsäure grosse Aehnlichkeit, ebenso wie diese stellt sie ein weisses, schneeähnliches Pulver dar, das begierig Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht. Wenn man etwas von derselben ins Wasser wirft, so entsteht ein Geräusch, als wenn man glühendes Eisen in das Wasser taucht. Man stellt sie dar, indem man Phosphor in einer Röhre verbrennt, durch die fortwährend ein Strom atmosphärischer Luft oder Sauerstoff strömt. Ist Sauerstoff in nicht hinreichender Menge vorhanden, so bildet sich neben der Phosphorsäure phosphorige Säure. In beiden Fällen wird der Sauerstoff polarisirt und es bilden sich neben Phosphorsäure und phosphoriger Säure auch Antozonnebel. In grösserer Menge stellt man sie durch Verbrennen des Phosphors in einer mit Sauerstoff angefüllten Glasglocke dar, in der sich der Sauerstoff beständig erneuert. Der Phosphor liefert beim Verbrennen Phosphorsäure, die als schneeähnliche Flocken auf einen unter der Glocke befindlichen Teller fällt. Die Phosphorsäure ist feuerbeständig, kann aber mit Wasserdämpfen als Hydrat verflüchtigt werden.

Gewöhnliche Phosphorsäure. Die gewöhnliche Phosphorsäure, c Phosphorsäure H_3PO_4 oder $PO(OH)_3$ entsteht, wenn man eine Auflösung der wasserfreien Säure oder auf irgend eine andere Art bereiteter Phosphorsäure so weit abdampft, dass dieselbe eine Temperatur von 150° angenommen hat. Beim Abkühlen der Masse erhält man harte, helle Krystalle. Mis Basen zusammengebracht, bildet sie Verbindungen von der Formel: HR_2PO_4,

Weil diese Säure drei Moleküle Base braucht, um ein Neutralsalz zu bilden, nennt man sie auch dreibasische Phosphorsäure. Von den anderen Modificationen der Phosphorsäure unterscheidet sie sich in ihren Lösungen und Verbindungen dadurch, dass sie salpetersaures Silber gelb fällt und Eiweiss nicht coagulirt. Das empfindlichste Reagens auf die gewöhnliche Phosphorsäure ist die Molybdänsäure. Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit molybdänsaurem Ammoniak und dann mit überschüssiger Salzsäure oder Salpetersäure vermischt und erhitzt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure färbt sich die Lösung gelb und es bildet sich beim Erhitzen ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak. Es ist hervorzuheben, dass auf diese Weise weder Pyro- noch Metaphosphorsäure nachgewiesen werden kann.

Die gewöhnliche Phosphorsäure bildet mit den Basen die c phosphorsauren Salze oder c Phosphate, die, obgleich alle neutral, doch unterschieden werden als neutrale, saure und übersaure Salze, je nachdem der ersetzbare Wasserstoff der Phosphorsäure (3 H) ganz oder nur zum Theil durch Metall ersetzt ist. Bezeichnet man das Metall mit R, so lässt sich die Zusammensetzung der c Phosphate auf folgende Weise ausdrücken:

Phosphorsäure	H_3PO_4
Dihydro-Metallphosphat	H_2RPO_4
Hydro-Dimetallphosphat	HR_2PO_4
Trimetallphosphat	R_3PO_4.

Die Trimetallphosphate sind basische Salze, die Hydro-Dimetallphosphate sind saure Salze, die Dihydro-Metallphosphate sind über-(super) saure Salze. Selbstverständlich kann der ersetzbare Wasserstoff auch durch verschiedene Metalle ersetzt sein.

Pyrophosphorsäure. Die Para-, Pyrophosphorsäure, b Phosphorsäure, Hydropyrophosphat $H_4P_2O_7$ wird dargestellt, wenn man die Lösung der c Phosphorsäure abdampft, bis die zurückbleibende Masse 213° zeigt ($2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$). Sie erscheint als glasartige Masse, die begierig Feuchtigkeit an sich zieht, aber beim Zusammenbringen mit Wasser kein Geräusch, wie die wasserfreie Phosphorsäure hervorbringt. Mit Basen bildet sie Salze (Pyrophosphate) von der Formel:

$$R_4P_2O_7.$$

Wie wir bei Gelegenheit der gewöhnlichen Phosphorsäure sahen, kann man die Salze der Pyrophosphorsäure durch Glühen der ge-

wöhnlichen phosphorsauren Salze darstellen, denn indem Wasser fortgeht, bleibt Pyrophosphat-Base zurück:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Diese Modification heisst deshalb auch die zweibasische Phosphorsäure. Häufig wird sie durch Glühen des phosphorsauren Ammoniaks dargestellt, die dadurch entstehende Phosphorsäure ist aber stets ammoniakhaltig. Diese Phosphorsäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Phosphorsäure dadurch, dass sie mit salpetersaurem Silber keinen gelben, sondern einen weissen erdigen Niederschlag giebt, Eiweiss aber ebenfalls nicht coagulirt.

Metaphosphorsäure. Die Metaphosphorsäure, a Phosphorsäure oder Hydrometaphosphat HPO_3 erhält man, indem man die gewöhnliche Phosphorsäure bis zum Rothglühen erhitzt. Ihre Lösung geht bald in Pyrophosphorsäure und diese beim Sieden in gewöhnliche Phosphorsäure über. Mit Basen bildet sie Salze (Metaphosphate) von der Formel:

$$RPO_3;$$

sie heisst deshalb auch einbasische Phosphorsäure. Sie unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden Modificationen dadurch, dass ihre Lösung mit salpetersaurem Silber einen weissen zähen Niederschlag giebt und Eiweiss coagulirt. Diese Salze geben mit Silbersalz dieselbe Reaction und erzeugen in Chlorcalcium- und Chlorbariumlösung einen gallertartigen Niederschlag.

Darstellung der wasserhaltigen Phosphorsäure. Die gewöhnliche wasserhaltige Phosphorsäure (Acidum phosphoricum) $H_3PO_4 + nH_2O$ erhält man, indem man Meta, Pyro- oder gewöhnliche Phosphorsäure in Wasser löst und die Lösung anhaltend kocht, oder indem man 1 Th. Phosphor (gewöhnlichen oder amorphen) mit 15 Th. verdünnter Salpetersäure von höchstens 1,20 spec. Gewicht oxydirt, die Lösung bis zur Trockne abdampft und die Masse in Wasser löst. War der Phosphor arsenhaltig, so wird die Phosphorsäure nach dem Verdunsten wieder aufgelöst, das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt und die vom Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit wieder verdunstet. Auch durch Zersetzen von Phosphorsuperchlorid, -superjodid und -superbromid mit Wasser erhält man Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure, Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Zu technischen Zwecken erhält man eine hinlänglich reine Phosphorsäure, wenn man Knochenerde (gebrannte Knochen) mit Schwefelsäure zersetzt, die saure Flüssigkeit von dem entstandenen Gypse trennt und so lange Schwefelsäure zusetzt, als sich noch Gyps aus-

scheidet. Die zugesetzte Schwefelsäure wird von der Phosphorsäure durch Glühen getrennt. Auch durch Zersetzen von saurem phosphorsaurem Calcium mit Ammoniak, wodurch basisch phosphorsaures Calcium unlöslich sich abscheidet, und der grössere Theil der Phosphorsäure mit Ammoniak verbunden bleibt, Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes kann man Phosphorsäure darstellen.

Nutzen und Anwendung der Phosphorsäure. Die Phosphorsäure dient in freier Gestalt oder als Natriumsalz als Arzneimittel sowie zur Darstellung vieler Präparate. In der Natur spielt dieselbe eine grosse Rolle, da die Phosphorsäure einen der wichtigsten Bestandtheile der Thier- und Pflanzenkörper ausmacht. Die meisten Pflanzen bedürfen zu ihrer Vegetation der Phosphorsäure, und gerade diejenigen Pflanzen, welche in ihren Samenkörnern die meiste Phosphorsäure enthalten, wie die Getreidearten, sind es, welche dem Menschen zur Nahrung dienen und zum Theil die zu seinem Leben nöthige Menge Phosphorsäure liefern. Ausserdem erhält der thierische Organismus durch Trinkwasser und animalische Nahrung Phosphorsäure zugeführt. Der Boden enthält kleine Mengen verwitterter phosphorsäurehaltiger Mineralien, wie z. B. Apatit; durch die Wirkung der Kohlensäure, welche in Regenwasser gelöst in die Erde dringt und das phosphorsaure Calcium löst, gelangt die Phosphorsäure in die Pflanze.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff. Der Phosphor kann sich nur indirect mit dem Wasserstoff verbinden. Man kennt bis jetzt drei Verbindungen, nämlich

1. Phosphorwasserstoffgas $= PH_3$
2. Flüssiger Phosphorwasserstoff $= PH_2$
3. Fester Phosphorwasserstoff $= P_2H$.

Phosphorwasserstoff. Das **Phosphorwasserstoffgas** PH_3 erscheint als farbloses Gas von widerlichem, knoblauchähnlichem Geruche und 1,185 spec. Gewichte. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Es kann das Verbrennen und Athmen nicht unterhalten, brennt aber selbst beim Entzünden. Es wird durch viele Metalle zersetzt; während sich Phosphormetalle bilden, entweicht Wasserstoff. Gold- und Silberlösungen fällt es metallisch. Das Phosphorwasserstoffgas hat die merkwürdige Eigenschaft, dass es, nach gewissen Methoden bereitet, sich an der Luft von selbst ent-

zündet, während unter anderen Umständen dargestelltes diese Eigenschaft nicht zeigt. Thénard wies aber nach, dass das Gas an und für sich nicht entzündlich sei, sondern diese Eigenschaft erst dann erhalte, wenn demselben die geringste Menge des Phosphorwasserstoffes PH_2 beigemengt ist.

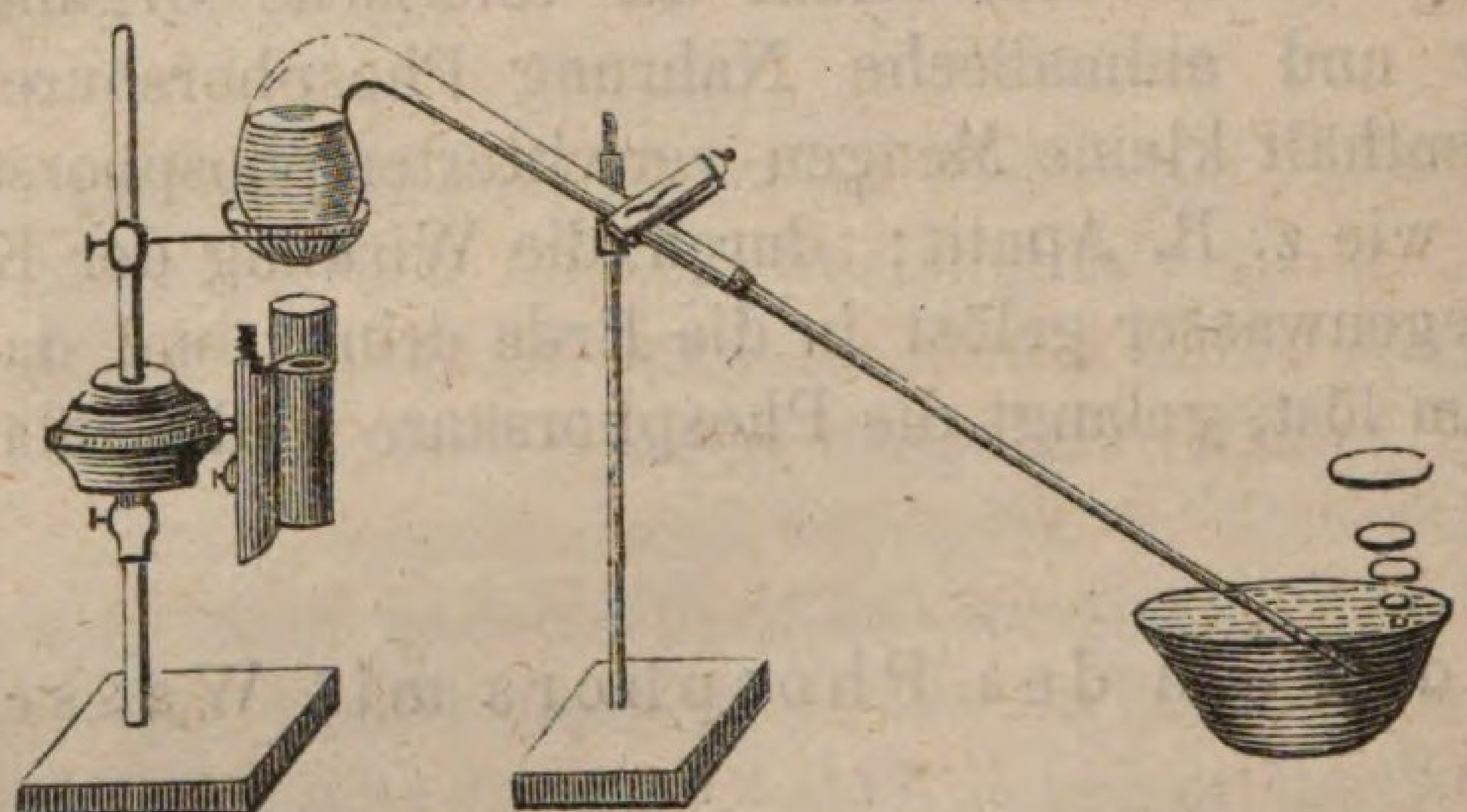
Darstellung des selbstentzündlichen Gases.

Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas stellt man dar, wenn man Phosphor mit Kalk oder Kali und Wasser erhitzt; es bildet sich unterphosphorigsaures Salz, während das Gas entweicht:

$$3\,KOH + 2\,P_2 + 3\,H_2O = 3\,KH_2PO_2 + PH_3.$$

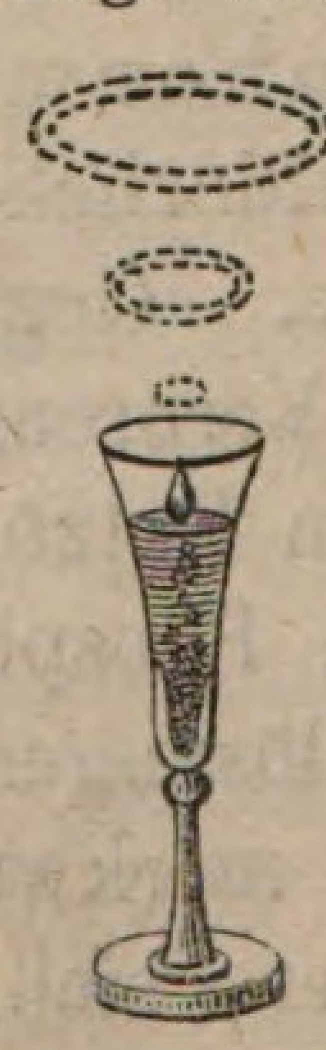
Zum Entwickeln bedient man sich einer Retorte (Fig. 43), die man möglichst mit Kalilauge, in der sich ein Stückchen Phosphor befindet,

Fig. 43.



anzufüllen und sehr vorsichtig zu erhitzen hat. So wie die sich entwickelnden Gasblasen an die atmosphärische Luft kommen, entzünden sie sich und hinterlassen einen schönen weissen Ring von Phosphorsäure, der allmälig in die Höhe steigt.

Fig. 44.



Dieser Versuch lässt sich im Kleinen einfach ausführen, wenn man in ein Glas mit Wasser ein Stückchen Phosphorcalcium (durch Erhitzen von Kalk in Phosphordampf erhalten) wirft. Sogleich entwickeln sich Gasblasen, die sich entzünden (Fig. 45). Nach Böttger bildet sich ferner der entzündliche Phosphorwasserstoff, indem man auf feuchtes Phosphorkupfer (durch Kochen von Kupfervitriollösung mit Phosphor erhalten) Cyankalium wirken lässt.

Das nicht entzündliche Phosphorwasserstoffgas erhält man, wenn

man unterphosphorigsaure oder phosphorigsaure Salze in ihrer wässerigen Lösung bis zum Sieden erhitzt ($4 H_3PO_3 = 3 H_3PO_4 + PH_3$).

Flüssiger und fester Phosphorwasserstoff. Der flüssige Phosphorwasserstoff PH_2 oder P_2H_4 bildet sich beim Zersetzen von Phosphorcalcium mit Wasser. Er erscheint als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet und die Eigenschaft sich selbst zu entzünden auch anderen brennbaren Gasen ertheilt. Der feste Phosphorwasserstoff P_2H oder P_4H_2 entsteht beim Behandeln von Phosphorcalcium mit erwärmter concentrirter Salzsäure, wobei er sich als ein gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver ausscheidet, das bei 200° oder durch Schlag sich entzündet, in Wasser und Weingeist sich nicht löst und an der feuchten Luft zersetzt wird. Es bildet sich ferner beim Eintragen von Zweifach-Jodphosphor in heissem Wasser.

Verbindungen des Phosphors mit Chlor.

Chlorphosphor. Der Phosphor vereinigt sich mit dem Chlor in zwei Verhältnissen, nämlich zu

1. Dreifach-Chlorphosphor PCl_3,
2. Fünffach-Chlorphosphor PCl_5.

Beide Verbindungen werden direct dargestellt. Der Phosphor wird als amorpher angewendet. Der Dreifach-Chlorphosphor oder das Phosphorchlorid PCl_3 ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von 1,616 spec. Gewicht, welche an der Luft raucht, bei 78° siedet, und unangenehm riecht. Phosphor löst sich darin in grosser Menge. Mit Wasser zersetzt er sich in phosphorige Säure und Salzsäure. Der Fünffach-Chlorphosphor oder das Phosphorsuperchlorid PCl_5 ist weiss, krystallinisch, raucht an der Luft, siedet bei 148° und sublimirt schon unter 100°. Diese Verbindung zersetzt sich mit Wasser in Phosphorsäure und Salzsäure. Lässt man kleine Mengen von Wasserdunst auf Phosphorsuperchlorid einwirken, so erhält man das Phosphoroxychlorid (Chlorphosphorsäure) PCl_3O unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure; man stellt diese Verbindung gewöhnlich dar durch Erhitzen von Phosphorsuperchlorid mit Borsäure, wobei erst Salzsäure entweicht und dann das Phosphoroxychlorid als farblose, an der Luft stark rauchende und das Licht brechende Flüssigkeit von

1,7 spec. Gewicht und 110⁰ Siedepunkt übergeht. Durch Wasser zersetzt sich die Verbindung in Phosphorsäure und Salzsäure. Man verwendet sie in der organischen Chemie zur Erzeugung von gechlorten Substitutionsproducten.

Die Verbindungen des Phosphors mit dem Brom entsprechen denen mit Chlor.

Verbindungen des Phosphors mit Jod.

Jodphosphor. Das Phosphor verbindet sich mit dem Jod zu

1. Zweifach-Jodphosphor PJ_2
2. Dreifach-Jodphosphor PJ_3.

Direkt sind diese Verbindungen nur schwierig zu erhalten, dagegen leicht durch Auflösen von Jod und Phosphor in Schwefelkohlenstoff; aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten oder durch Abdampfen die Verbindung heraus.

Der Zweifach-Jodphosphor PJ_2 krystallisirt in schön orangegelben biegsamen Prismen, die bei 110^0 schmelzen und sich mit Wasser unter Abscheidung eines gelben flockigen Körpers in phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure zerlegen.

Der Dreifach-Jodphosphor PJ_3 bildet sich durch Auflösen von 1 At. Phosphor und 3 At. Jod. in Schwefelkohlenstoff, Abdampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz und Abkühlen, in dunkelrothen Krystallen, die an der Luft zerfliessen und sich mit Wasser sofort zu phosphoriger Säure und Jodwasserstoffsäure umsetzen. Setzt man zu dem Wasser, das zum Zerlegen des Dreifach-Jodphosphors dient, noch 1 Molek. Jod, so bildet sich Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure ($PJ_3 + 4\,H_2O + J_2 = 5\,HJ + H_3PO_4$). Letztere Reaction ist zur Bereitung der Jodalkalimetalle empfohlen worden.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Schwefelphosphor. Der Phosphor verbindet sich direct mit dem Schwefel zu Verbindungen, welche den Oxydationsstufen des Phosphors entsprechen. Um bei der Bereitung dieser Verbindungen alle Gefahr durch Explosion zu vermeiden, wendet man den Phosphor als amorphen an. Durch Verbindung von 1 At. Schwefel und 2 At.

Phosphor erhält man die Verbindung P_2S, welche bei + 5^0 noch flüssig ist und bei niederer Temperatur erstarrt. Die Verbindungen P_2S_3 und P_2S_5 sind feste Körper, die sich in Schwefelkohlenstoff lösen und in Berührung mit feuchter Luft sich zersetzen.

Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff.

Stickstoffphosphor. Durch Behandeln der Chlorverbindungen des Phosphors mit Ammoniakgas bilden sich eigenthümliche Verbindungen, die Phosphamide. Phosphorsuperchlorid und Ammoniak geben Salmiak, der durch Glühen entfernt wird und ein weisses lockeres Pulver, das Phospham (Phosphorstickstoff) ($PCl_5 + 7\,NH_3 = PN_2H + 5\,NH_4Cl$). Behandelt man dagegen das mit Ammoniak gesättigte Phosphorsuperchlorid mit Wasser, so löst sich Salmiak auf und es bleibt ein weisser Körper, das Phosphordiamid PN_2H_3O zurück ($PCl_5 + 7\,NH_3 + H_2O = PN_2H_3O + 5\,NH_4Cl$), welches beim Erhitzen Ammoniak abgiebt, während Phosphamid PNO ($PN_2H_3O = PNO + NH_3$) zurückbleibt. Lässt man Ammoniak auf Phosphoroxychlorid einwirken, so erhält man ein Gemenge von Salmiak mit Phosphortriamid PN_3H_6O oder $PO(NH_2)_3$. Letzteres ist ebenfalls ein weisses Pulver, welches sich beim Erhitzen in Phosphamid und Ammoniakgas zersetzt.

Arsen (As).

(Atomgewicht = 75; spec. Gewicht = 5,8).

Arsen. Vorkommen desselben. Das Arsen findet sich in der Natur entweder gediegen (Scherbenkobalt, Fliegenstein) oder mit Schwefel, Metallen und Schwefelmetallen verbunden, die Oxydationsstufen des Arsens kommen dagegen in der Natur selten vor. Spuren von Arsen kommen nicht selten als Begleiter des Eisens z. B. in den eisenhaltigen Mineralquellen vor. Von den in der Natur vorkommenden Arsenverbindungen seien folgende angeführt: der Arsenkies $FeS_2 + FeAs_2$, der Arsenikalkies Fe_2As_3, der Speisskobalt As_2Co, das lichte Rothgültigerz $As_2S_3 + 3\,Ag_2S$, der Pharmakolith (arsensaures Calcium), der Skorodit (arsensaures Eisen), der mit dem Grünbleierz und Apatit isomorphe Mimetesit (arsensaures Blei und Chlor- und Fluorblei) u. s. w.

Eigenschaften des Arsens.

Lange Zeit zählte man das Arsen zu der Klasse der Metalle, weil es im gediegenen Zustande metallischen Glanz besitzt. Seinen übrigen Eigenschaften nach gehört es aber zu der Klasse der Nichtmetalle, da es sich in seinem chemischen Verhalten dem Stickstoff und Phosphor nähert. Es bildet keine basischen Oxyde, sondern nur Säuren.

Das Arsen ist ein fester, in Rhomboëdern krystallisirender Körper von stahlgrauer, glänzender Farbe, die aber an der Luft leicht matt wird, indem sich Oxyd bildet. Diese Oxydschicht lässt sich durch etwas Chlorwasser wegnehmen. Schön metallglänzend kann man das Arsen erhalten, wenn man es in einem Gefäss mit unterchlorigsaurem Natrium aufbewahrt. In der Kälte ist das Arsen geruchlos, beim Erhitzen verbreitet es aber einen sehr charakteristischen Knoblauchgeruch. Es ist spröde und in Wasser nicht löslich. In einem verschlossenen Gefässe erhitzt, beginnt es bei $+ 180^0$ sich zu verflüchtigen, ohne zu schmelzen; vollständig sublimirt es erst bei ungefähr 700^0. Durch verstärkten Druck hat man das Arsen geschmolzen erhalten; der Schmelzpunkt ist nicht weit vom Sublimationspunkte entfernt. Beim Erhitzen im Sauerstoffgase entzündet es sich und verbrennt mit blauer Flamme zu arseniger Säure. Es verbindet sich mit den Metallen zu Arsenmetallen, die gewöhnlich sehr spröde sind. Schwefelsäure verwandelt es in der Kälte in arsenige Säure; Salpetersäure in Arsensäure. Das Arsen ist im gediegenen Zustande nicht giftig, seine giftigen Eigenschaften erlangt es erst durch Oxydation.

Darstellung des Arsens.

Rein erhält man das Arsen, wenn man arsenige Säure oder weisses Arsenik (As_2O_3) mittelst Kohle bei höherer Temperatur reducirt; es bildet sich Kohlenoxydgas, das gasfömig entweicht, während Arsen sublimirt:

$$As_2O_3 + 3\,C = 3\,CO + As_2.$$

Fliegenstein oder Kobalt.

Im Grossen stellt man das Arsen durch Sublimation des in der Natur vorkommenden gediegenen Arsens oder durch Erhitzen von Arsenkies und Arsenikalkies bei Luftabschluss dar, es erscheint dann im Handel als schwarzgraue, metallglänzende Krystallkrusten und führt den Namen Fliegenstein oder Kobalt (Scherben- oder Näpfchenkobalt).

Anwendung.

Das reine Arsen wird nur selten angewendet; man benutzt es zu Legirungen z. B. bei der Fabrikation von Schrot, ferner zur Bereitung von Weissfeuer.

Oxydationsstufen des Arsens.

Das Arsen kann sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen verbinden, nämlich zu

1. Arsensuboxyd,
2. Arseniger Säure As_2O_3,
3. Arsensäure As_2O_5.

Arsensuboxyd.

Das Arsensuboxyd ist ein schwarzes Pulver, das man erhält, wenn man fein gepulvertes Arsen unter eine feuchte Glocke bringt und die Luft unter derselben von Zeit zu Zeit erneuert. Beim Erhitzen oder beim Uebergiessen mit Säure zerfällt es in Arsen und arsenige Säure. In neuerer Zeit hält man meist das Arsensuboxyd für keine besondere Oxydationsstufe, sondern für ein Gemenge von arseniger Säure mit Arsenik.

Arsenige Säure.

Die arsenige Säure As_2O_3, auch weisses oder weisser Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl, Rattenpulver genannt, kommt in der Natur nur selten und zwar als Arsenblüte vor. Sie ist nur als Anhydrid bekannt.

Eigenschaften der arsenigen Säure.

Sie erscheint in zwei verschiedenen Zuständen. Frisch sublimirt bildet sie eine farblose, glasähnliche Masse von muschligem Bruche und 3,7 spec. Gewichte. An der Luft geht diese glasähnliche Säure in eine feste, weisse, undurchsichtige porcellanartige Masse über, von 3,63 spec. Gewichte. Der Geschmack ist scharf und metallisch. Beim Behandeln mit siedendem Wasser löst sich die glasige Säure in weit geringerem Verhältnisse als die porcellanartige. Die Lösung der glasigen Säure röthet blaues Lakmuspapier, die Lösung der porcellanartigen hingegen bläuet rothes Lakmuspapier. In Salzsäure löst sich die arsenige Säure sehr leicht auf, aus der gesättigten Lösung scheidet sich die arsenige Säure krystallinisch aus, im Dunkeln ist hierbei Lichtentwicklung zu bemerken. Aus der Lösung in Salzsäure verflüchtigt sich beim Kochen Chlorarsen. Sie löst sich auch in Ammoniak und krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in Octaëdern. Die arsenige Säure wird zuweilen beim Rösten arsenhaltiger Erze in Prismen gewonnen, die durch Sublimiren in Oktaëder übergehen. Die arsenige Säure ist dimorph (prismatisch, oktaëdrisch) und amorph. Beim Erhitze lässt sich die arsenige Säure sublimiren; das Sublimat erscheint als weisses Pulver, das bei starkem Erhitzen zu der glasartigen arsenigen Säure schmilzt. Mit Kohle bei höherer Temperatur zusammengebracht wird sie sehr leicht zu Arsen reducirt. Sie hat grosse Neigung Sauerstoff aufzunehmen und in Arsensäure überzugehen, namentlich in ihren Verbindungen mit Alkalien, so reducirt

sie z. B. Kupferoxyd zu Kupferoxydul, Silberoxyd zu metallischem Silber. Durch Jod und Chlor wird sie bei Gegenwart von Wasser ebenfalls in Arsensäure übergeführt ($As_2O_3 + 2 J_2 + 2 H_2O = As_2O_5 + 4 HJ$).

Darstellung der arsenigen Säure. Man stellt sie im Grossen auf den Arsenhütten dar, indem man die arsenhaltigen Erze in eigenthümlichen Flammenöfen röstet, die mit Condensationsräumen in Verbindung stehen. Die entstandene arsenige Säure setzt sich in diesen Räumen als weisses Pulver ab, das häufig zu einer glasigen Masse schmilzt. Meist wird sie als Nebenproduct bei der Verarbeitung arsenhaltiger Kobalterze auf den Blaufarbenwerken, auf den Silberhütten, oder auch direct durch Rösten von Arsenkies gewonnen.

Verbindungen und Erkennung der arsenigen Säure. Die arsenige Säure verbindet sich mit den Basen zu arsenigsauren Salzen oder Arseniten, die, ausgenommen das Kalium, Natrium und Ammoniaksalz, in Wasser unlöslich sind. In diesen Verbindungen lässt sich die arsenige Säure dadurch nachweisen und von der Arsensäure unterscheiden, dass die Lösung derselben mit etwas Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff versetzt, sogleich einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen (As_2S_3) giebt, der sich in Schwefelammonium und kohlensauren Ammoniak leicht wieder auflöst. Mit salpetersaurem Silber geben die Lösungen der arsenigsauren Salze einen gelben Niederschlag, mit Kupfervitriollösung einen zeisiggrünen, auf der Kohle erhitzt aber, wie alle Sauerstoffverbindungen des Arsens, den Knoblauchgeruch. Mit Goldchlorid giebt die salzsaure Lösung der arsenigen Säure einen Niederschlag von metallischem Gold. Auf metallischem Kupfer giebt die salzsaure Arsenlösung einen grauen Metallüberzug.

Anwendung der arsenigen Säure. Man wendet die arsenige Säure zur Darstellung von grünen Farben, z. B. von Schweinfurter Grün, in der Kattundruckerei und in der Glasfabrikation, sowie als Gift gegen schädliche Thiere, in der Medicin und als Conservationsmittel an. In der Titriranalyse findet sie zur Bestimmung des Chlors und Jodes Anwendung.

Arsensäure. Die Arsensäure As_2O_5 oder H_3AsO_4 oder $AsO(OH)_3$ kommt in der Natur gebunden an Calcium als Pharmakolith, an Kobalt als Kobaltblüte, an Nickel als Nickelocker vor.

Eigenschaften der Arsensäure. Sie ist gleich der gewöhnlichen Phosphorsäure eine dreibasische Säure, sie ist weiss, ätzend und röthet stark Lakmuspapier. An der Luft ist sie zerfliesslich und löst sich demnach leicht in Wasser auf; dampft man die Lösung bis zu einem gewissen Punkte ab, so scheiden sich grosse Krystalle von Arsensäurehydrat

ab. Beim Erhitzen schmilzt sie und ist dann im Wasser schwerer löslich. In der Rothglühhitze sersetzt sie sich in arsenige Säure und in Sauerstoff. Durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff wird sie zu arseniger Säure reducirt.

Darstellung der Arsensäure.

Man stellt die Arsensäure dar, indem man einen Theil gepulverte arsenige Säure mit vier Theilen concentrirter Salpetersäure und zwei Theilen Salzsäure in der Hitze behandelt, die Lösung bis zur Syrupconsistenz abdampft und dann in einer Porcellanschale völlig austrocknet. Auch durch Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welchen sich arsenige Säure suspendirt befindet, erhält man Arsensäure ($As_2O_3 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2 = As_2O_5 + 4\,HCl$).

Verbindungen und Erkennung der Arsensäure.

Die Arsensäure bildet mit den Basen die arsensauren Salze oder Arseniate, welche mit den phosphorsauren Salzen dieselbe Analogie zeigen, wie die arsenigsauren mit den phosphorigsauren. Arsensäure ist nämlich mit der Phosphorsäure, arsenige Säure mit der phosphorigen Säure isomorph. Ausgenommen die Salze der Alkalien, sind sie in Wasser sämmtlich unlöslich.

Die Arsensäure unterscheidet sich in ihren Verbindungen von denen der arsenigen Säure, das ihre Lösung durch schwefelsaures Kupfer blass grünblau, durch salpetersaures Silber chocoladenfarbig, und durch Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Salzsäure nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit gelb gefällt wird.

Anwendung der Arsensäure.

Mit schwefelsaurem Magnesium geben die mit Ammoniak und Salmiak versetzten arsensauren Salze einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Magnesium-Ammoniak (arsenige Säure bewirkt unter diesen Verhältnissen keinen Niederschlag). Die Arsensäure wird in Gestalt von arsensaurem Natrium (in der Zeugdruckerei zur Befestigung der Beizen und in der Theerfarbenbereitung zur Herstellung von Fuchsin oder Anilinroth) angewendet.

Schwefelungsstufen des Arsens.

Das Arsen verbindet sich mit dem Schwefel in drei Verhältnissen:

1. das Arsensulfür, Realgar oder rothe Schwefelarsen As_2S_2,
2. das Arsensulfid, Operment oder gelbe Schwefelarsen As_2S_3,
3. und das Arsenpersulfid As_2S_5.

Realgar.

Das Realgar, Arsensulfür, Rubinschwefel oder rothes Schwefelarsen As_2S_2, erscheint als eine rothe, geruch- und geschmacklose Masse, die meistens ein schlackenartiges Ansehen hat, aber auch krystallisirt (monoklinoëdrisch) erhalten werden kann.

An der Luft erhitzt, verbrennt sie zu schwefliger Säure und arseniger Säure:

$$As_2S_2 + 7\,O = As_2O_3 + 2\,SO_2.$$

Das Realgar kommt schon in der Natur krystallisirt in grosser Menge vor. Künstlich erhält man es, wenn man gleiche Gewichtstheile Schwefel und Arsen zusammenschmilzt oder Arsenkies mit Schwefelkies gemengt der Destillation unterwirft. Es bildet dann eine durchscheinende, rubinrothe Masse, die unverändert sublimirt werden kann. Zuweilen stellt man es durch Sublimation eines Gemenges von arseniger Säure mit Schwefel dar; das auf diese Weise erhaltene Realgar enthält aber oft grosse Mengen arseniger Säure. Das Realgar verhält sich wie alle folgenden Schwefelungsstufen als Sulfosäure und löst sich in Schwefelalkalien leicht auf. Es wird in der Feuerwerkerei zur Bereitung des weissen Feuers benutzt; zu diesem Zwecke mengt man 2 Th. Realgar mit 7 Th. Schwefelblumen und 24 Th. Salpeter.

Operment. Das Operment, Auripigment, gelbes Rauschgelb, Arsentrisulfid oder gelbe Schwefelarsen As_2S_3, entspricht in seiner Zusammensetzung der arsenigen Säure; es bildet eine feste, grünlichgelbe, geruch- und geschmacklose Masse, die in rhombischen Prismen krystallisirt erhalten werden kann. Bei nicht zu hoher Wärme schmilzt es und sublimirt zu einer gelben, glasigen Masse. Beim Erhitzen an der atmosphärischen Luft zeigt es dasselbe Verhalten wie die vorhergehende Schwefelungsstufe; gegen Schwefelblasen verhält es sich ebenfalls als Sulfosäure, nur wirkt es als Säure kräftiger, als das Realgar. In der Natur findet es sich in grosser Menge. Auf nassem Wege stellt man das Operment (Königsgelb) dar, indem man durch eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitet; oder Schwefelleberlösung mit arsenigsaurem Kalium mischt und durch Salzsäure fällt, wodurch Chlorkalium, Wasser und Operment entsteht, das in gelben Flocken ausgeschieden wird. Im Grossen stellt man es meistens durch Destillation von einer entsprechenden Menge Schwefelkies und Arsenkies oder auch gegenwärtig durch Erhitzen von arseniger Säure mit kohlensaurem Kalium und Schwefel dar; es entsteht dadurch ein Sulfosalz (Sulfarsenit), das durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt wird. Beim Zersetzen mit Schwefelsäure ist der Vorgang folgender: das Hydratwasser der Schwefelsäure zersetzt sich, es bildet sich, indem zu gleicher Zeit das Schwefelnatrium zerlegt wird, Schwefelwasserstoff, der gasförmig entweicht, und Natrium,

das sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natrium vereinigt, während Operment gefällt wird. Das gelbe Schwefelarsen wird als Malerfarbe, zur Reduction des Indigs u. s. w. benutzt. Es löst sich leicht in Lösungen der Schwefelalkalimetalle; im frisch gefällten Zustande löst es sich in zweifachschwefligsaurem Kalium (das ähnliche Schwefelantimon nicht, daher kann das verschiedene Verhalten zur Trennung von Arsen vom Antimon dienen).

Arsenpersulfid. Das Arsenpersulfid As_2S_5 ist die der Arsensäure entsprechende Schwefelungsstufe. Es erscheint als blassgelbes Pulver, das sich schmelzen lässt. Nach dem Erkalten ist die geschmolzene Masse amorph und gelbroth. Man erhält diese Verbindung nicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure, wodurch sich immer nur ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen mit Schwefel bildet nach folgender Gleichung:

$$As_2O_5 + 2\,SH_2 = As_2O_3 + 2\,H_2O + 2\,S.$$

Wirkt nun auf letztere Verbindung noch mehr Schwefelwasserstoff ein, so erhält man:

$$(As_2O_3 + 2\,H_2O + 2\,S) + 3\,SH_2 = (As_2S_3 + 2\,S) + 5\,H_2O.$$

Man erhält aber das Arsenpersulfid durch Zersetzen des Sulfosalzes Na_3AsS_4 durch verdünnte Salzsäure.

Verbindungen des Arsens mit dem Chlor.

Chlorarsen. Es ist nur eine Verbindung des Arsens mit dem Chlor bekannt, welche der arsenigen Säure entspricht und demnach die Formel $AsCl_3$ hat. Man erhält sie durch Verbrennen von Arsen in Chlorgas oder durch Erhitzen von 1 Th. Arsen mit 6 Th. Quecksilberchlorid.

Sie erscheint als eine farblose Flüssigkeit, welche bei 132^0 siedet, mit wenig Wasser versetzt eine syrupdicke Lösung bildet, mit grösseren Mengen Wasser dagegen sich zersetzt in arsenige Säure und Salzsäure ($2\,AsCl_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,HCl$). Arsenige Säure verflüchtigt sich in Gestalt von Chlorarsen, wenn sie mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure erhitzt wird.

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff. Das Arsen verbindet sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen, von denen jedoch nur die aus einem At. Arsen

und drei At. Wasserstoff (AsH_3) bestehende Verbindung zu erwähnen ist. Der Arsenwasserstoff erscheint als farbloses coërcibles Gas, von widrigem Geruche, dessen spec. Gewicht 2,69 beträgt. Es muss bei der Bereitung desselben sorgfältig vermieden werden, dieses Gas einzuathmen, da schon einige Gasblasen tödtlich wirken können. Man stellt es dar, wenn man eine aus Arsen und Zinn bestehende Mischung mit concentrirter Salzsäure übergiesst; es bildet sich Zinnchlorür, während Arsenwasserstoff gasförmig entweicht. Dieses Gas lässt sich anzünden und verbrennt mit weissblauer Flamme zu Wasser und arseniger Säure. Leitet man es durch eine glühende Röhre, so setzt sich das Arsen als Element ab und es entweicht nur Wasserstoff. Durch Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure wird das Gas sofort zersetzt. Von Kali- und Natronlauge wird das Gas nicht absorbirt, dagegen von den Lösungen der Silber- und Kupfersalze, aus welchen sich Arsenmetalle niederschlagen.

Ausmittelung des Arsens.

Ausmittelung des Arsens.

Die Ausmittelung des Arsens wird oft Gegenstand der gerichtlichen Untersuchung; es wird deshalb von Interesse sein, das Wesentlichste der Kriterien einer solchen kennen zu lernen. In Bezug auf die Ausmittelung lassen sich drei Fälle annehmen:

1) Das Gift (meist arsenige Säure) ist noch als Substanz in den Contenten des Magens und Darmkanals, oder in den ausgebrochenen Massen vorhanden.

2) Das Gift ist in aufgelöster Form vorhanden, also mechanisch nicht mehr abscheidbar.

3) In dem Magen und Darmkanal ist kein Gift; es ist schon resorbirt und in die Blutmasse oder die Organe übergegangen.

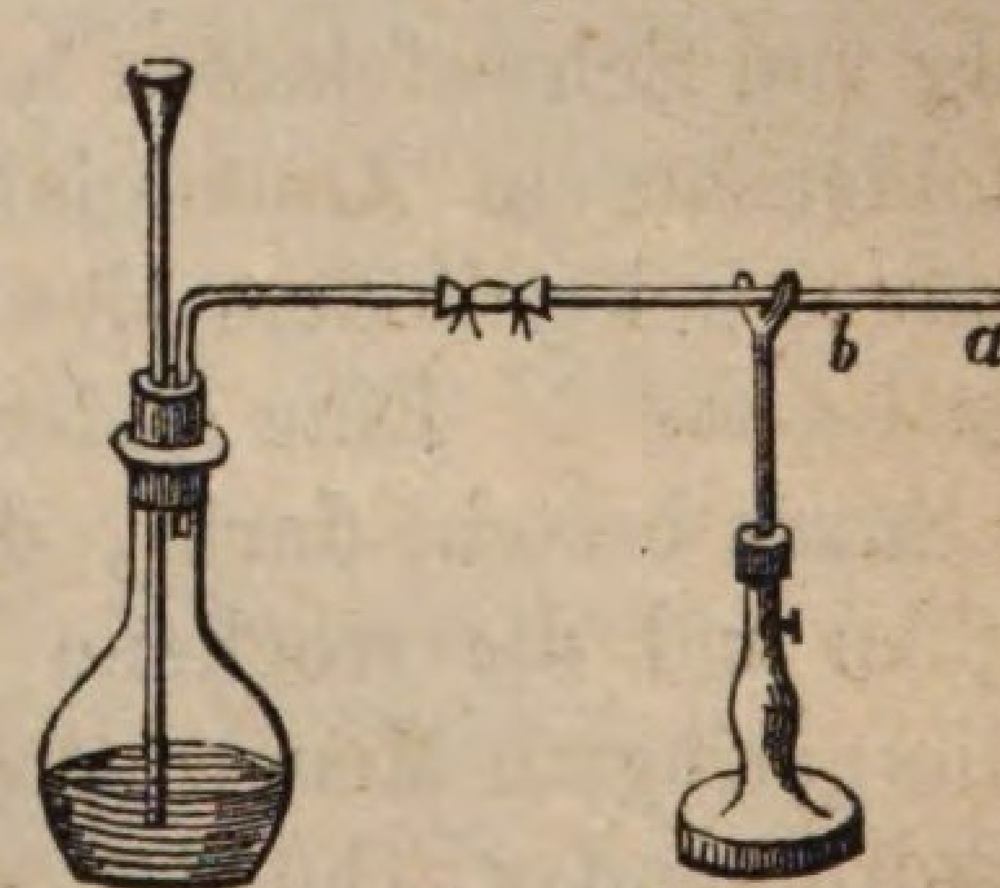
Bei den ersten Fällen ist der Nachweis des Arsens ausserordentlich leicht. Im Allgemeinen kann man folgendes Verfahren anwenden, um einen Leichnam auf Arsen zu prüfen. Man übergiesst die zur Untersuchung übergebenen Weichtheile in einer Porcellanschale mit wässeriger concentrirter Salpetersäure und erwärmt gelinde, bis das Ganze eine gleichförmige, breiartige Masse darstellt. Diese wird mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali oder Aetznatron gesättigt, und dann mit reinem Salpeter gemengt, zur Trockne verdampft. Die trockene Masse wird in kleinen Antheilen in einen bis zum schwachen Glühen erhitzten Porcellantiegel eingetragen. Da-

durch wird alle organische Substanz zerstört und das Arsen in arsensaures Kalium verwandelt, das als feuerbeständig in der geglühten Masse zurückbleibt. Die zurückbleibende Masse wird mit Schwefelsäure übergossen und bis zur Trockne verdampft, um alle Salpetersäure und salpetrige Säure zu verjagen, darauf in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und sodann auf Arsen geprüft.

Zu einem Theil der Flüssigkeit setzt man Kalkwasser, entsteht ein weisser Niederschlag, so wird derselbe abfiltrirt, getrocknet und auf einer Kohle vor dem Löthrohr erhitzt; war Arsen vorhanden, so giebt sich dasselbe durch den Knoblauchgeruch kund. Schwefelwasserstoffgas, salpetersaures Silber und schwefelsaures Kupfer können dazu dienen, die Gegenwart des Arsens zu bestätigen. Sollte indess die Quantität des Arsens so gering sein, dass sie durch die genannten Reagentien nicht oder nur undeutlich nachgewiesen werden könnte, so bedient man sich hierzu des von Marsh construirten Apparates, der sich darauf gründet, das Arsenwasserstoffgas mit Wasserstoffgas gemengt, beim Verbrennen elementares Arsen (als Metallspiegel) und Wasser giebt. Will man irgend eine Substanz mit diesem Apparat auf Arsen prüfen, so bringt man in einen Wasserstoffentwickelungsapparat (Fig. 45), in welchem Wasserstoff aus arsenfreiem Zink, Wasser und arsenfreier Schwefelsäure entwickelt wird, eine Auflösung der verdächtigen Substanz, welche durch vorherige geeignete Behandlung das etwa vorhandene Arsen als Sauerstoffverbindung (arsenige Säure oder Arsensäure) enthalten muss, zündet, wenn der Apparat einige Zeit lang Gas entwickelt hat, das Gas an der Spitze des Rohres *a* an, und hält vor die Flamme ein Stück Porcellan, so dass die Flamme an dasselbe anschlägt. Ist die geringste Spur von Arsen vorhanden, so bilden sich an dem Porcellan schwarze, metallglänzende Flecken von Arsen (Arsenspiegel).

Marsh's Apparat.

Fig. 45.



Der Vorgang hierbei ist folgender: Bringt man in einen Wasserstoffentwickelungsapparat eine Sauerstoffverbindung des Arsens, z. B. arsenige Säure, so bildet sich Wasser und das freigewordene Arsen verbindet sich mit freiem Wasserstoff zu Arsenwasserstoff, denn:

$$As_2O_3 + 6\,H_2 = 2\,AsH_3 + 3\,H_2O.$$

Zündet man Arsenwasserstoffgas an, so verbrennt dasselbe zu arseniger Säure und Wasser, dasselbe findet auch hier statt und es würde sich an dem Porcellanstücke arsenige Säure absetzen, wenn nicht durch den freien Wasserstoff, der mit dem Arsenwasserstoff gemengt ist, die arsenige Säure zu Arsen reducirt würde. Wenn man, anstatt das Gas anzuzünden, die Stelle *b* des Gasleitungsrohres erhitzt, so wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt und es setzt sich an der erhitzten Stelle das Arsen als spiegelnder metallglänzender Ueberzug ab. Die auf Porcellan erhaltenen Flecken lösen sich, wenn sie von Arsen herrühren, in unterchlorigsaurem Kali vollständig und leicht auf, während die von Antimon herrührenden Flecken sich nicht lösen.

Um aus der durch Behandeln der Weichtheile mit Salpetersäure, Kali und Salpeter erhaltenen Masse, das Arsen auf andere Weise nachzuweisen, verfährt man so, dass man durch die durch Auflösen dieser Masse erhaltene Flüssigkeit längere Zeit Schwefelwasserstoffgas leitet und den entstandenen Niederschlag nach dem Trocknen mit trockenem, kohlensaurem Natrium und Cyankalium gemengt in einer Glasröhre, durch welche man Kohlensäuregas leitet, erhitzt; das Cyankalium verbindet sich mit dem Schwefel des Schwefelarsens zu Schwefelcyankalium, während Arsen an den kalten Stellen der Glasröhre sich als Metallspiegel ansetzt. Der Niederschlag von Schwefelarsen ist (zum Unterschied von Schwefelantimon) in kohlensaurem Ammoniak löslich und aus dieser Lösung durch Salzsäure bei gelindem Erwärmen wieder fällbar.

Kakodyloxydprobe. Eine andere, ebenfalls empfindliche Probe auf arsenige Säure besteht darin, die Lösung mit essigsaurem Kalium abzudampfen und die trockene Masse in einem Probirglase zu erhitzen. Ist die geringste Menge von Arsen vorhanden, so entwickelt sich ein durchdringender, höchst widerlicher Geruch, der dem verfaulter Fische nicht unähnlich ist. Dieser Geruch rührt von einer Verbindung her, die den Namen Kakodyloxyd, Alkarsin oder Arsenmethyl, früher Cadet's rauchende Flüssigkeit, führt.

Ermittelung des Arsens durch Dialyse. In neuerer Zeit hat man die Dialyse (vergl. Seite 25) mit grossem Vortheil angewendet, um die arsenige Säure von Lösungen organischer Substanzen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu scheiden. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass kein Reagens irgend einer Art zu der die organischen Substanzen enthaltenden Flüssigkeit gebracht wird.

Bor (B).

(Atomgewicht = 11; spec. Gewicht = 2,0—2,68.)

Vorkommen. Das Bor oder das Boron findet sich in der Natur nie rein, sondern immer mit Sauerstoff verbunden als Borsäure im Sassolin H_3BO_3, Tinkal $Na_2B_4O_7 + 10 H_2O$, Boracit $2(B_8O_{15}Mg_3) + MgCl_2$, Axinit, Datolith und Turmalin (Verbindungen von Borsäure und Kieselsäure mit Calcium, Wasser u. s. w.), sowie in vielen Mineralwässern vor.

Das Bor kann eben so wie der Kohlenstoff, mit dem es die grösste Aehnlichkeit hat, in drei Modificationen auftreten.

Eigenschaften und Darstellung d. Bors. α) Krystallisirtes oder diamantartiges Bor, durch Schmelzen von Aluminium mit Borsäure erhalten, krystallisirt in bald granatrothen, bald honiggelben, im reinen Zustande jedoch farblosen tetragonalen Krystallen von dem Glanz, dem Lichtbrechungsvermögen und der Härte des Diamantes. Sein spec. Gewicht = 2,68. Es widersteht bei starkem Erhitzen der Einwirkung des Sauerstoffs; bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydirt es sich indessen, doch nur oberflächlich, indem die sich bildende Schicht von Borsäure jede weitere Einwirkung des Sauerstoffs verhindert;

β) graphitartiges Bor (?[1]) krystallisirt in hexagonalen, undurchsichtigen, ins Röthliche spielenden graphitähnlichen Blättchen, die beim Auflösen einer Verbindung von Bor und Aluminium in Salzsäure zurückbleiben. Man erhält es auch beim Behandeln von Fluorborkalium mit Aluminium;

γ) amorphes Bor entsteht neben dem krystallisirten Bor bei der Einwirkung von kleinen Mengen von Aluminium auf grosse Mengen von Borsäure, sowie bei der Reaction von Kalium oder Natrium auf Borsäure. Es erscheint als ein grünbraunes Pulver, das sich in Wasser nicht löst, aber dasselbe in der Hitze zersetzt und sich zu Borsäure oxydirt. Durch Salpetersäure wird es ebenfalls in Borsäure verwandelt. Bei Luftzutritt entzündet es sich und verbrennt zu Borsäure und zu Borstickstoff. In reinem Stickgas erhitzt, geht das Bor in Borstickstoff über. Im Chlorgas verbrennt es zu Borchlorid.

[1]) Nach neueren Beobachtungen Wöhler's ist der Borgraphit Boraluminiums von der Formel AlB_2.

Sauerstoffverbindungen des Bors.

Borsäure. Man kennt nur eine Oxydationsstufe des Bors, die Borsäure als Anhydrid B_2O_3, als sogenanntes Hydrat BO.OH + H_2O oder $B(OH)_3$, deren Vorkommen in der Natur schon angegeben wurde. Eigenschaften der Borsäure. Sie ist weiss, geruchlos und gewöhnlich in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt, die sich sanft anfühlen. In der Wärme schmilzt sie zu einem farblosen, durchsichtigen Glase. Sie ist nur bei den höchsten Temperaturen, die wir hervorbringen können, flüchtig. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem sehr leicht löslich: aus der heiss gesättigten Lösung setzt sie sich beim Erkalten wieder in Schuppen ab. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung findet das Eigenthümliche statt, dass die sonst durch blosses Erhitzen nicht zu verflüchtigende Säure mit den Wasserdämpfen zum Theil fortgerissen wird. Die wässerige Lösung färbt Lakmuspapier roth, die Lösung in Alkohol Curcumpapier braun. Beim Entzünden brennt die letztere mit grüner Flamme. Diese Färbung der Flamme giebt uns ein Mittel, die Borsäure in Verbindung nachzuweisen; man braucht nur die zu prüfende feingepulverte Substanz mit etwas concentrirter Schwefelsäure zu befeuchten, um die Borsäure frei zu machen, Alkohol darauf zu giessen und anzuzünden.

Darstellung der künstlichen Säure. Man stellt die Borsäure dar, indem man dieselbe aus einer ihrer Verbindungen, dem borsauren Natrium oder Borax, abscheidet. Zu diesem Behufe löst man 1 Th. Borax in 4 Th. siedendem Wasser und setzt $^1/_3$ Th. Schwefelsäure oder besser $^1/_2$ Th. Salzsäure hinzu. Es bildet sich hierbei entweder schwefelsaures Natrium oder Chlornatrium und die Borsäure scheidet sich in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Gewinnung der natürl. Säure. Während man früher alle Borsäure durch Zersetzen des Borax erhielt, ist das Verfahren jetzt ein umgekehrtes und eine grosse Menge des jährlich verbrauchten Borax stellt man aus der natürlich vorkommenden Borsäure und kohlensauren Natrium dar. Die natürliche Borsäure findet sich ziemlich rein in dem oben erwähnten Mineral Sassolin und in den sogenannten Suffioni Mittelitaliens. Die Borsäure hat, wie schon erwähnt wurde, die Eigenschaft, mit den Wasserdämpfen verflüchtigt zu werden; in vulkanischen Gegenden steigen aus Spalten im Boden Strahlen von Dämpfen hervor, die aus Wasserdämpfen und Borsäure bestehen; man nennt diese Dämpfe

Suffioni. Indem man diese Dämpfe in Teiche (Lagunen) leitet, erhält man Lösungen von Borsäure, die auf zweckmässigem Wege durch die Hitze der Suffioni bis zu einem gewissen Grade abgedampft werden. Die sich ausscheidende Borsäure ist schmutziggrau, in Folge anhängender organischer Substanzen; von diesen wird sie durch Schmelzen und von anderen mineralischen Bestandtheilen durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Die Entstehung der Borsäure unter Mitwirkung der Wasserdämpfe wird auf verschiedene Weise erklärt. Nach Einigen befindet sich im Innern der Erde ein Lager von Schwefelbor (B_2S_3), das beim Zusammentreten mit Meerwasser sich zu Borsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Anderen entsteht die Borsäure durch die Einwirkung von Salmiak auf borsaures Salz, z. B. Borax, für diese Ansicht spricht das gleichzeitige Auftreten von Ammoniakdämpfen und das Vorkommen von krystallinischem borsauren Ammoniak. Am einfachsten ist es aber wohl, anzunehmen, dass sich im Innern der Erde Borstickstoff (BN) befindet, der durch heisse Wasserdämpfe in Borsäure und Ammoniak zerlegt wird ($2\,BN + 3\,H_2O = B_2O_3 + 2\,NH_3$).

Anwendung. Die Borsäure dient als Arzneimittel, sowie als Schmelzmittel (Fluss) und in der Glas- und Thonwaarenfabrikation.

Verbindungen der Borsäure. Die Borsäure verbindet sich mit den Basen zu den borsauren Salzen oder Boraten. Obgleich die Borsäure in der Lösung nur sehr wenig Verwandtschaft zu den Basen zeigt, treibt sie doch beim Erhitzen ihrer Feuerbeständigkeit wegen die stärksten Säuren, wie die Schwefelsäure, aus. Die borsauren Salze sind im Allgemeinen unlöslich, ausgenommen die Salze der Alkalien. In der Hitze schmelzen sie meistens zu einem Glase. Die borsauren Alkalien reagiren alkalisch; ihre wässerige Lösung absorbirt Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Chlor in reichlicher Menge, sie löst ferner Schwefel und arsenige Säure auf. Taucht man in die Lösung der borsauren Verbindung in Salzsäure einen Streifen Curcumpapier, so wird derselbe, auch wenn nur Spuren von Borsäure vorhanden sind, braun.

Fernere Verbindungen des Bors.

Fernere Verbindungen des Bors. Das Bor kann sich mit Chlor und Fluor zu Verbindungen vereinigen, die der Borsäure analog zusammengesetzt sind,

BCl_3 und BFl_3. Es verbindet sich ferner mit Stickstoff zu Borstickstoff BN.

Chlorbor. Das Chlorbor, Borchlorid BCl_3 wird erhalten durch Erhitzen von Bor in Chlorgas oder indem man über ein Gemenge von Borsäure und Kohle einen Strom trocknes Chlorgas leitet. Es ist ein farbloses Gas, welches in einer Frostmischung ein dünnflüssiges, das Licht stark brechendes Liquidum von 1,35 spec. Gewicht bildet, welches bei 17° siedet. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt es sich in Bor- und Salzsäure.

Fluorbor. Das Fluorbor, Borfluorid BFl_3 erhält man, indem man Flussspath mit geschmolzener Borsäure erhitzt. Es wird ein Theil der Borsäure zersetzt, indem sich das Bor mit dem Fluor verbindet, während der Sauerstoff an das Calcium tritt, das sich mit der unzersetzt gebliebenen Borsäure zu borsaurem Calcium vereinigt. Man erhält es auch durch gelindes Erwärmen von geschmolzener Borsäure, Flussspath und Schwefelsäure.

Borfluorwasserstoffsäure. Das Fluorbor ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas von 2,37 spec. Gewicht, welches sich mit Leichtigkeit in Wasser löst und so begierig Wasser an sich zieht, dass es gleich der concentrirten Schwefelsäure auf organische Substanzen verkohlend wirkt und an feuchter Luft unter Bildung von Antozonnebeln raucht; mit Wasser wird es zum Theil zerlegt und bildet Borfluorwasserstoffsäure (Fluorborsäure) BFl_3, FlH, während Borsäure sich abscheidet, denn:

$$8\,BFl_3 + 3\,H_2O = 6\,(FlH + BFl_3) + B_2O_3.$$

Borstickstoff. Der Borstickstoff BN wird dargestellt, indem man 1 Th. entwässerten reinen Borax mit 2 Th. Salmiak in einem Platintiegel glüht. Die erhaltene weisse poröse Masse wird mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Sieden erhitzt. Der Borstickstoff scheidet sich aus der Flüssigkeit als weisses Pulver ab. Mit leicht reducirbaren Metalloxyden zusammengebracht, bildet er unter Reduction Stickstoffoxyd und salpetrige Säure. In einem verschlossenen Glasrohre mit Wasser bis auf 200° erhitzt, bildet sich Ammoniak und Borsäure. Beim Glühen mit kohlensaurem Kalium verwandelt er sich in cyansaures und borsaures Kalium.

Silicium (Si).

(Atomgewicht = 26; spec. Gewicht = 2.)

Silicium. Vorkommen. Das Silicium oder der Kiesel kommt in der Natur nie rein, wohl aber mit Sauerstoff verbunden als Kieselsäure oder Kieselerde sehr häufig vor, in welcher Form es einen Hauptbestandtheil der festen Erdrinde ausmacht. Das Silicium hat für sich sowohl, als auch in Verbindungen grosse Aehnlichkeit mit dem Bor und mit dem Kohlenstoff.

Darstellung. Um es rein darzustellen, kann man entweder Kieselsäure mit Kalium erhitzen, wo sich Silicium aus einem Theil der Kieselsäure bildet, während der andere Theil sich mit dem entstandenen Kali zu kieselsaurem Kalium verbindet:

$$\underbrace{3\,SiO_2}_{\text{Kieselsäure}} + 2\,K_2 = \underbrace{2\,(K_2SiO_3)}_{\text{kieselsaures Kalium}} + Si$$

oder besser noch, indem man Fluorsiliciumkalium (Kieselfluorkalium) mit Kalium behandelt und das entstandene Fluorkalium mit Wasser auswäscht, es bleibt hierbei das Silicium zurück:

$$(SiFl_4, 2\,FlK) + 2\,K_2 = 6\,KFl + Si.$$

Man erhält es auch durch Einwirkenlassen von Chlorsilicium oder Fluorsilicium auf Aluminium in der Rothglühhitze.

Eigenschaften des Siliciums. Das Silicium bildet ein braunes, stark abfärbendes, dem Bor ähnliches Pulver (Si γ), das auch krystallinisch auftreten kann. Die Krystalle, die man erhält, wenn man Dämpfe von Chlorsilicium über geschmolzenes Aluminium leitet, wobei Chloraluminium sich verflüchtigt und Silicium sich ausscheidet (Si α), scheinen dem regulären Systeme anzugehören, besitzen eine ähnliche Farbe wie irisirender Eisenglanz und ritzen Glas. Schmilzt man Kieselfluorkalium mit Aluminium, so erhält man ein Gemisch von krystallisirtem Silicium und siliciumhaltigem Aluminium; behandelt man letzteres mit Salzsäure, so löst sich das Aluminium auf und das Silicium bleibt als Siliciumgraphit (Si β) in bleigrauen Blättchen von 2,49 spec. Gewicht zurück. Letztere Verbindung scheint auch zuweilen neben Kohlenstoffgraphit in gewissen Roheisensorten vorzukommen. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt das Silicium zu Kieselsäure. Es löst sich nicht in Wasser, Salpetersäure, Schwefelsäure und Königswasser, wohl aber in der Wärme in einer concentrirten Lösung von Kali, in der Kälte schon in Fluorwasserstoffsäure.

Sauerstoffverbindungen des Siliciums.

Siliciumoxyd. Das Silicium verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu

1. Siliciumoxyd (Leukon) H_2SiO_3
2. Kieselsäure SiO_2

Das Siliciumoxyd (Leukon) H_2SiO_3 erhält man, indem man Silicium in der Glühhitze mit chlorwasserstoffsaurem Gase behandelt, wobei sich eine Verbindung von Chlorsilicium mit Salzsäure bildet (sogenanntes Siliciumchloroform von der Formel $SiHCl_3$), die mit Wasser zusammengebracht in Salzsäure und Siliciumoxyd sich zerlegt. Es erscheint als ein weisses Pulver, welches besonders bei Gegenwart von Aetzkali, Aetznatron oder Ammoniak sich leicht unter Wasserstoffentwickelung zu Kieselsäure oxydirt. Als Anhydrid ist es nicht bekannt. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Licht- und Wasserstoffentwickelung in Kieselsäure.

Kieselsäure. Die Kieselsäure oder Kieselerde SiO_2 findet sich als Anhydrid entweder krystallisirt und zwar hexagonal als Bergkrystall (Amethyst, Quarz, von 2,6 spec. Gew.) triklinoëdrisch als Vestan und in keilförmigen Krystallen als Tridymit (von 2,3 spec. Gew.); nicht krystallisirt als Jaspis, Feuerstein, Chalcedon, Achat, Opal, sowie mit Aluminium, Magnesium, Eisen, Calcium, Kalium, Natrium u. s. w. verbunden und in vielen Mineralien und Gebirgsarten. Von den wichtigeren in der Natur vorkommenden Silicaten sind anzuführen der Feldspath, die Hornblende, der Augit, der Granat; von den Gebirgsarten der Granit (ein Gemenge von Feldspath, Quarz und Glimmer) und der Thonschiefer; alle Gebirgsarten überhaupt, in denen nicht wesentlich Kalk vorkommt, bestehen zum grössten Theil aus Kieselerde. Die Kieselsäure findet sich ferner in dem Wasser vulkanischer Gegenden, namentlich in der heissen Quelle des Reikum und im Geiserwasser auf Island in grosser Menge, wie sie überhaupt in den meisten Quellwässern in kleiner Menge vorkommt. Im Pflanzenreiche findet sich die Kieselerde besonders in den Halmen der Gräser, im Schachtelhalme, in dem Bambusrohre, im spanischen Rohre[1]) in der Rinde und Oberhaut in nam-

[1]) Im spanischen Rohre (von Calmus Rotang) findet man die stärkste Verkieselung der Oberhaut. Schon H. Davy machte die interessante Beobachtung, dass man durch Anschlagen der Rinde mit einem Stahl, wie bei einem Feuerstein, Funken erhält.

hafter Quantität abgelagert, wodurch dieselben Härte und Rauhigkeit erhalten; so beruht die Fähigkeit des Schachtelhalmes, als Schleifmittel dienen zu können, auf dessen Gehalt an Kieselsäure. Dass man sich an den Grasblättern wie mit einem Messer schneiden kann, rührt von der in den Rändern abgelagerten Kieselsäure her. Ferner verschuldet es die Kieselsäure, dass beim Schneiden des Getreides die Sicheln so bald stumpf werden. Es ist ja eine durch ihre Härte sich auszeichnende Mineralsubstanz, welche hier mit dem Messer in Berührung kommt. Einer allgemeinen Annahme zufolge ist es die Kieselsäure, welche dem Halme der Cerealien die Fähigkeit ertheilt, sich aufrecht zu erhalten. Insofern hat sie für den Getreidebau grosse Bedeutung. In dem Körper der höheren Thierklassen kommt die Kieselsäure nur in geringer Menge vor, so hat man sie in dem Blute der Hühner und in den Federn der Vögel gefunden. Von den Infusorien wird aber die Kieselsäure in ungeheurer Quantität zur Bildung ihrer Panzer benutzt. Durch Ehrenberg's Untersuchungen ist es bekannt, dass der Kieselguhr, der Polirschiefer, der Tripel u. s. w. nur aus diesen Kieselpanzern bestehen.

Eigenschaften der Kieselsäure. Die reine Kieselerde erscheint entweder krystallisirt (Bergkrystall) oder amorph (Opal, Feuerstein). Künstlich dargestellt erscheint sie als körniges, weisses Pulver, das sich rauh anfühlt, ohne Geruch und Geschmack und nur durch die höchsten Hitzegrade, wie wir dieselben vermittelst des Knallgasgebläses hervorbringen können, zu einem farblosen, durchsichtigen Glase schmelzbar ist. In Wasser löst sie sich als gallertartige Kieselerde mit Hülfe eines Dialysators zu einer klaren Flüssigkeit auf, in welcher sie wahrscheinlich nach der Formel $H_4SiO_4 = Si(OH)_4$ zusammengesetzt ist. In Säuren ist sie unlöslich; in ätzender Kali- oder Natronlösung oder durch Zusammenschmelzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien löst sie sich auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren als Gallerte (Kieselgallerte) gefällt, die, wenn sie getrocknet worden ist, eine in Säuren und durch Dialyse auch in Wasser lösliche Modification der Kieselerde (b Kieselsäure) darstellt. Diese Kieselerde hat die Zusammensetzung H_2SiO_3. Wenn sie geglüht wird, verhält sie sich in Säuren als unlöslich (a Kieselsäure). Die Kieselsäure ist auf nassem Wege eine der schwächsten Säuren, ihrer Feuerbeständigkeit wegen treibt sie aber in der Glühhitze die stärksten Säuren aus.

Darstellung der Kieselsäure. Die Kieselerde wird aus den natürlich vorkommenden kieselsauren Verbindungen auf die Weise dargestellt, dass man die-

selben in fein gepulvertem Zustande mit überschüssigem kohlensaurem Kalium oder Natrium zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse in Salzsäure löst, zur Trockne abdampft und glüht. Schmilzt man z. B. Feldspath (kieselsaures Aluminium und kieselsaures Kalium) mit der 3—4fachen Menge kohlensaurem Natrium zusammen, so hat man nach dem Glühen eine Masse, die aus kieselsauren Alkalien, einer Verbindung des Aluminiums mit Natrium und Sauerstoff (Natrium-Aluminat) und überschüssigem kohlensauren Natrium besteht, während ein Theil Kohlensäure während des Glühens entwichen ist. Behandelt man nun die Masse mit Salzsäure, so entweicht alle Kohlensäure und man erhält eine Auflösung von Kieselerde in Salzsäure, und ausserdem alle übrigen Basen als Chlormetalle. Wird dieses Gemenge bis zu einem gewissen Grade abgedampft, so gesteht das Ganze nach dem Erkalten zu einer Gallerte; dampft man dieselbe weiter bis zur Trockne ab, glüht den Rückstand und behandelt die geglühte Masse mit Salzsäure, so lösen sich alle Basen als Chlormetalle auf und es bleibt unlösliche Kieselsäure zurück, die auf einem Filter gesammelt und gewaschen wird. Die Kieselsäure wird ferner durch Zersetzen des Fluorsiliciums mit Wasser erhalten.

Verbindungen der Kieselsäure.

Die Kieselsäure bildet mit den Basen die kieselsauren Salze oder die Silicate, die sich, wie schon erwähnt wurde, in der Natur in grösster Menge finden. Die in der Natur vorkommenden Silicate sind entweder wasserfrei oder wasserhaltig; als Beispiele solcher Verbindungen seien angeführt der Wollastonit (Calcium-Silicat), der Feldspath (Orthoklas) (Kalium-Aluminium-Silicat) u. s. w. Die Silicate werden alle von der Fluorwasserstoffsäure zersetzt, indem sich Wasser und Kieselfluorwasserstoffsäure bildet; darauf beruht das Glasätzen, wie schon bei Gelegenheit des Fluors (siehe Seite 136) erwähnt wurde. Die Silicate sind in Wasser unlöslich, ausgenommen die basischen Silicate der Alkalien, die in Wasser gelöst das in technischer Beziehung wichtige Wasserglas bilden. Künstlich stellt man die Silicate durch Zusammenschmelzen von Quarz, Sand und dergl. mit Metalloxyden dar und benutzt zur Darstellung von künstlichen Doppelsilicaten schon ein natürliches Silicat, den Thon, die Porcellanerde oder das Kaolin, welche Verbindungen sämmtlich aus kieselsaurer Thonerde bestehen und durch Verwittern des Feldspathes entstanden sind. Auf diese Weise erhält man durch Zusammenschmelzen, Zusammensintern oder blos starkes Erhitzen dieser Verbindungen mit Kalk oder Alkalien das Porcellan, das Steingut, das Töpferzeug, Ziegel u. s. w., durch Zusammen-

schmelzen von Quarz mit Kali, Natron, Kalk, Bleioxyd, Thonerde u. s. w. das Glas, von welchen Verbindungen später ausführlich gesprochen werden wird, sowie bei Hüttenprocessen die Schlacken.

Erkennung der Kieselsäure. Die Kieselerde lässt sich in Substanz leicht durch die oben angeführten Eigenschaften erkennen. In Mineralien weist man sie nach, indem man vor dem Löthrohre ein wenig des gepulverten Minerals mit einer Phosphorsalzperle zusammenschmilzt. Ist Kieselsäure vorhanden, so sieht man in der sonst klaren Perle die Kieselsäure als skelettartige Masse herumschwimmen.

Fernere Verbindungen des Siliciums. Ebenso wie das Bor verbindet sich das Silicium mit dem Chlor und dem Fluor zu Körpern, welche durch ihre Zusammensetzung den Oxydationsstufen der Kieselsäure entsprechen.

Chlorsilicium. Das Zweifach-Chlorsilicium $SiCl_2$ bildet sich, indem man über erhitztes krystallisirtes Silicium Chlorwasserstoffgas leitet und das sich bildende Gas abkühlt, wobei es mit Chlorwasserstoff verbunden, als sogenanntes Siliciumchloroform $SiHCl_3$ oder $SiCl_2$, HCl als farblose rauchende Flüssigkeit von 1,5 spec. Gewicht, die gegen 40° siedet, auftritt, und mit Wasser zusammengebracht, sofort in Salzsäure und Siliciumoxyd zerfällt.

Das Vierfach-Chlorsilicium $SiCl_4$ wird durch Erhitzen von Silicium in Chlorgas oder besser durch Glühen eines Gemenges von Kieselsäure und Kohle in einem Chlorgasstrome gewonnen; es ist eine farblose, erstickend riechende Flüssigkeit von 1,52 spec. Gewicht, welche bei 50° siedet, bei — 20° noch nicht erstarrt und in Berührung mit Wasser sich sogleich in Salzsäure und Kieselsäure umsetzt:

$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl.$$

Fluorsilicium. Das Fluorsilicium $SiFl_4$ oder der Fluorkiesel wird durch Erhitzen von Flussspath- oder Kryolithpulver und Glaspulver mit Schwefelsäure dargestellt. Das Glas besteht aus kieselsaurem Alkali; berücksichtigt man nur die Kieselsäure, so ist der Vorgang folgender: Die Schwefelsäure zersetzt den Flussspath in Fluor und Calcium, das Fluor wirkt auf die Kieselsäure, entzieht derselben das Silicium und entweicht mit demselben als Fluorsilicium, das Calcium des Flussspaths verbindet sich mit dem Sauerstoff der Kieselsäure zu Kalk und dieser mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Calcium:

$$\alpha)\ CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HFl$$
$$\beta)\ 4\,HFl + SiO_2 = 2\,H_2O + SiFl_4.$$

Auch durch Zusammenschmelzen von Flussspath (oder Kryolith) mit Quarz oder Feldspath lässt sich Fluorsilicium darstellen. Das Fluorsilicium ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas, das an der Luft unter Bildung von Antozonnebeln stark raucht, Lakmuspapier röthet und sich mit Wasser zusammengebracht zersetzt. Es

Kieselfluorwasserstoffsäure.

scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus und in dem Wasser bleibt Kieselfluorwasserstoffsäure oder Kieselflusssäure H_2SiFl_6 oder $SiFl_4$, $2\,HFl$ gelöst, denn:

$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiFl_6 + H_4SiO_4.$$

Die ausgeschiedene Kieselsäure wird durch Abfiltriren getrennt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch viele Salze in der Weise zersetzt, dass das Metall des Salzes anstatt des Wasserstoffs in die Verbindung eintritt. Bringt man z. B. Chlorbarium mit dieser Säure zusammen, so bildet sich Kieselfluorbarium und Salzsäure. Das Kieselfluorbarium scheidet sich ab; dieses Verhalten der Säure zu Chlorbarium dient dazu, den Baryt in Lösungen nachzuweisen. Auch das Kalium wird aus Lösungen als Kieselfluorkalium gefällt. Wird Kieselfluorwasserstoffsäure mit der Kieselgallerte, welche bei der Zersetzung des Fluorsiliciums mit Wasser sich bildete, zur Trockne verdampft, so bleibt kein Rückstand, weil in der Wärme die umgekehrte Reaction stattfindet und Fluorsilicium und Wasser sich bilden.

Siliciumwasserstoff.

Der Siliciumwasserstoff H_4Si (dem Sumpfgas oder Methylwasserstoff der Kohlenstoffreihe entsprechend) entsteht durch Auflösen von Silicium-Magnesium in verdünnter Salzsäure oder (neben Aethyl-Silicat) bei der Einwirkung von Natrium auch die Verbindung $SiH(C_2H_5)_3O_3$, welche sich bei der Reaction von Alkohol auf Siliciumchloroform sich bildet. Er erscheint als ein farbloses Gas, das sich bei gelindem Erwärmen an der Luft von selbst entzündet, durch ein glühendes Rohr geleitet, in amorphes Silicium und Wasserstoffgas zerfällt und mit Natronlauge in Kaliumsilicat und Wasserstoffgas sich zersetzt:

$$H_4Si + 2\,NaOH + H_2O = 4\,H_2 + SiNa_2O_3.$$

Aus einigen Metalllösungen fällt es Siliciummetalle, aus anderen die Metalle regulinisch. Mit Chlorgas zusammengebracht explodirt es unter Feuererscheinung.

II. Metalle.

Metalle. Man kennt gegenwärtig 47 Metalle, nämlich:

1) Natrium,	17) Didym,	33) Zinn,
2) Kalium,	18) Zirkonium,	34) Antimon,
3) Rubidium,	19) Mangan,	35) Titan,
4) Caesium,	20) Eisen,	36) Tantal,
5) Lithium,	21) Kobalt,	37) Chrom,
6) Barium,	22) Nickel,	38) Vanadin,
7) Strontium,	23) Zink,	39) Wolfram,
8) Calcium,	24) Indium,	40) Molybdän,
9) Magnesium,	25) Kadmium,	41) Platin,
10) Aluminium,	26) Blei,	42) Rhodium,
11) Beryllium,	27) Thallium,	43) Palladium,
12) Thorium,	28) Wismuth,	44) Iridium,
13) Ytrium,	29) Uran,	45) Osmium,
14) Erbium,	30) Kupfer,	46) Ruthenium,
15) Cerium,	31) Silber,	47) Gold.
16) Lanthan,	32) Quecksilber,	

Allgemeine Eigenschaften. Die Metalle sind sämmtlich feste Körper, mit Ausnahme des Quecksilbers, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig erscheint; sie sind von verschiedener Farbe und undurchsichtig. Von der letzteren Eigenschaft sind ausgenommen Gold und Silber, wovon ersteres in dünnen Plättchen das Licht mit grüner, das Silber dagegen mit blauer Farbe durchfallen lässt. Die Metalle zeigen in fester, zusammenhängender Masse meistens einen eigenthümlichen Glanz, den Metallglanz, der besonders auf Krystallflächen und im

polirten Zustande wahrzunehmen ist und eine Folge der Undurchsichtigkeit der Metalle ist. Das spec. Gewicht ist ein ganz verschiedenes; während dasselbe bei einigen Metallen weniger als das des Wassers beträgt, wie bei dem Lithium, Kalium und Natrium, sind andere, wie das Platin, mehr als zwanzigmal schwerer als Wasser. Einige Metalle sind ziehbar, d. h. sie können zu Drähten ausgezogen werden, andere hämmerbar, d. h. sie lassen sich durch den Hammer zu Blechen oder dünnen Blättchen ausschlagen, z. B. das Gold, Silber und das Platin, welche zu gleicher Zeit ziehbar und hämmerbar sind. Diese beiden Eigenschaften folgen jedoch nicht immer aus einander, denn man hat z. B. das Blei, das hämmerbar, aber nur wenig streck- oder ziehbar, und umgekehrt das Eisen, das sehr ziehbar aber wenig hämmerbar ist. Die verschiedenen Grade der Ziehbarkeit (α) und Hämmerbarkeit (β) ergeben sich aus folgender Tabelle:

(α)	(β)
Gold	Gold
Silber	Silber
Platin	Kupfer
Eisen	Zinn
Nickel	Platin
Kupfer	Blei
Zink	Zink
Zinn	Eisen
Blei	Nickel

Es giebt fünf Metalle, die vom Magnete angezogen werden, es sind dies: Eisen, Nickel, Kobalt, Platin und Aluminium, (aber nicht Chrom, wie man lange Zeit geglaubt hat). Die Metalle sind im Allgemeinen gute Leiter für Wärme und Electricität, ihr Leitungsvermögen ist aber ein sehr verschiedenes. Wird die Wärmeleitungsfähigkeit des Silbers = 100 gesetzt, so ist die von

Kupfer	73,6	Zinn	14,5	Blei	8,5
Gold	53,2	Eisen	11,9	Platin	8,4
Messing	23,6	Stahl	11,6	Wismuth	1,8

Die Leitungsfähigkeit der Metalle für Elektricität nimmt in derselben Ordnung ab und zu, wie für die Wärme. Eine Eigenschaft, die besonders zum Unterschied eines Metalles von einem Nichtmetalle dient, ist die, dass ein Metall als solches nicht aufgelöst werden kann; während man Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff (im geschmolzenen Eisen) u. s. w. auflösen und aus der Lösung das

Element wieder unverändert erhalten kann, ist dies bei den Metallen nicht der Fall. Man kann z. B. Eisen in keiner Flüssigkeit auf die Weise lösen, dass dasselbe als metallisches Eisen darin aufgelöst wäre; stets muss man es mit anderen Körpern verbinden und solche Verbindungen zu erhalten suchen, die sich in irgend einer Flüssigkeit lösen. Ein fernerer Unterschied, der schon in der Einleitung zu den Nichtmetallen hervorgehoben wurde, liegt in der Eigenschaft der Metalle, sich nicht mit Wasserstoff verbinden zu können, obgleich dieser Unterschied kein allgemeiner ist, da man Verbindungen von Körpern mit Wasserstoff kennt, die gewöhnlich zu den Metallen gezählt werden, wie von dem Antimon und Tellur.

Einwirkung der Wärme auf die Metalle.

Jedes Metall wird durch hohe Temperatur flüssig. Dieser Satz ist allgemein; wenn es nicht gelang, alle Metalle zu schmelzen, so lag dies nur daran, dass es mit den gewöhnlichen Ofeneinrichtungen bis jetzt noch nicht möglich war, eine zur Schmelzung erforderliche Temperatur hervorzubringen.

Quecksilber	schmilzt	bei	— 39,4°
Kalium	,,	,,	+ 55°
Natrium	,,	,,	90°
Zinn	,,	,,	235°
Wismuth	,,	,,	270°
Blei	,,	,,	332°
Kadmium	,,	,,	360°
Zink	,,	,,	412°
Antimon	,,	,,	425°
Aluminium	,,	,,	700°
Silber	,,	,,	1022°
Kupfer	,,	,,	1090°
Gold	,,	,,	1120°
Gusseisen	,,	,,	1600°
Schmiedeeisen	,,	,,	2000°
Platin	,,	,,	2534°.

Weitere Eigenschaften d. Metalle.

Die meisten Metalle können bei den höchsten Temperaturen verflüchtigt werden; Metalle, welche sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verflüchtigen, sind das Quecksilber, das Kadmium und das Zink. Zu den feuerbeständigsten Metallen gehören Gold, Kupfer, Nickel. Einige Metalle krystallisiren beim Erkalten, diese Eigenschaft findet man besonders beim Wismuth sehr deutlich. Die Metalle krystallisiren tesseral oder hexagonal (rhomboëdrisch), nur ein einziges, das Zinn, krystallisirt quadratisch (tetragonal; tesseral krystallisirende Metalle sind: Kupfer, Silber, Gold, Eisen, Platin, Iridium, Palladium, Quecksilber;

rhomboëdrisch (hexagonal) krystallisirende Metalle: Wismuth, Antimon, Tellur.

Einwirkung der Luft auf Metalle.

Im Allgemeinen wirkt der Sauerstoff der atmosphärischen Luft auf die Metalle nur dann, wenn zu gleicher Zeit Feuchtigkeit vorhanden ist; im trockenen Zustande wirkt die atmosphärische Luft nur bei sehr hoher Temperatur ein. Ausgenommen davon sind Kalium und Natrium, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft an sich ziehen, und Gold und Platin, die sich selbst bei der höchsten Temperatur nicht mit Sauerstoff verbinden können.

Einwirkung des Wassers auf Metalle.

Gegen das Wasser verhalten sich die Metalle sehr verschieden, während einige derselben das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, sich oxydiren und Wasserstoff frei machen, findet dies bei anderen nur in der Siedehitze und bei noch anderen erst in der Rothglühhitze statt. Einige Metalle zersetzen das Wasser unter keiner Bedingung.

Einwirkung der Metalloïde.

Die Metalle können sich mit den Metalloïden direct oder indirect verbinden und Oxyde, Chlorüre, Bromüre, Jodüre, Carburete, Phosphormetalle, Arsenmetalle, Sulfurete u. s. w. bilden.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Metalle können sich ferner unter einander verbinden; die Verbindung geht ebenfalls in dem Verhältniss der Aequivalente vor sich. Schmilzt man z. B. 58 Grm. Zinn mit 103,5 Grm. Blei zusammen, so erhält man eine Metallverbindung, die aus einem At. Zinn und einem At. Blei besteht, und durch die Formel SnPb ausgedrückt werden kann. Schmilzt man aber 58 Grm. Zinn zusammen mit 120 oder 150 Grm. Blei, so bekommt man ebenfalls ein Metallgemisch, das aber ein Gemisch ist der Metallverbindung SnPb mit dem überschüssig zugesetzten Blei. Eine Verbindung oder

Legirung und Amalgam.

ein Gemisch zweier oder mehrerer Metalle nennt man eine Legirung (Alliage). Bildet Quecksilber einen Bestandtheil, so nennt man dieselbe Amalgam. Die Farbe der Legirung ist verschieden je nach dem Verhältniss der Mischungsbestandtheile, ihre Härte meist weit grösser, als die der einzelnen Metalle, ihr Schmelzpunkt niedriger, als man es nach dem Schmelzpunkt der einzelnen Metalle erwarten sollte. Das spec. Gewicht ist gewöhnlich grösser, als das mittlere spec. Gewicht der Rechnung nach sein sollte, jedoch ist auch zuweilen das Umgekehrte der Fall: so ist das spec. Gewicht einer Legirung von Kupfer mit Zink, von Blei mit Wismuth, von Silber mit Zink grösser, das einer Legirung von Silber mit Kupfer, von Zinn mit Blei kleiner als die mittlere Dichte der Metalle, woraus sie bestehen, so dass man aus dem spec. Ge-

wichte einer Legirung keinen sicheren Schluss auf die relativen Mengen der verbundenen Metalle ziehen kann. Der Schmelzpunkt einer Legirung liegt in der Regel niedriger als die Schmelzpunkte der Metalle.

Einwirkung der Säuren.

Die meisten Säuren werden durch die Metalle zersetzt, besonders wenn die Temperatur erhöht ist; die sogenannten Sauerstoffsäuren verlieren einen Theil ihres Sauerstoffs, der das Metall oxydirt, welches letztere mit der unzersetzten Säure zu einem Salze zusammentritt, während die zersetzte Säure entweicht.

Beispiel. Darstellung des Stickoxydes, vermittelst Kupfer und Salpetersäure (siehe S 110):

$$8\,HNO_3 + 3\,Cu = 2\,NO + 3\,Cu\,(NO_3)_2 + 4\,H_2O.$$

oder die Darstellung der schwefligen Säure, vermittelst Kupfer und Schwefelsäure (siehe Seite 86):

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2SO_3 + H_2O.$$

Die Wasserstoffsäuren verlieren beim Zusammenbringen mit den meisten Metallen (wie mit Aluminium, Kadmium, Eisen, Mangan, Zink) ihr säurebildendes Radikal, welches sich mit dem Metall zu Chlorür, Jodür, Bromür, Fluorür oder Sulfür vereinigt, während Wasserstoff frei wird.

Beispiel. Darstellung des Wasserstoffs vermittelst Eisen und Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure:

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2.$$

Sind die Säuren verdünnt, so kommt es vor, dass das Metall an die Stelle des Wasserstoffs der Säure tritt und den Wasserstoff frei macht.

Beispiel. Die Darstellung des Wasserstoffs vermittelst Eisen und verdünnter Schwefelsäure:

$$Fe + H_2SO_4 + nH_2O = FeSO_4 + H_2 + nH_2O.$$

Es kann aber auch die Säure zersetzt und doch Wasserstoff frei werden.

Beispiel. Die Bereitung des Stickoxydules mittelst Zink und verdünnter Salpetersäure

$$\alpha)\ 3\,Zn + 8\,HNO_3 = 3\,Zn(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O;$$
$$\beta)\ Zn + 2\,HNO_3 + nH_2O = Zn(NO_3)_2 + H_2 + nH_2O;$$
$$\gamma)\ 2\,NO + H_2 = H_2O + N_2O.$$

Einige Metalle zersetzen weder die Sauerstoff- noch die Wasserstoffsäuren, sondern erst gewisse Gemenge beider. Zu diesen gehören das Gold und das Platin, welche weder Schwefelsäure, noch Salpetersäure, noch Salzsäure, sondern erst ein Gemenge der Salpetersäure mit Salzsäure, das Königswasser zersetzen.

Vorkommen der Metalle.

Die Metalle kommen entweder rein in der Natur vor (gediegen) (Platin, Gold, Quecksilber, Silber, Kupfer, Eisen), oder

sie finden sich vererzt, d. h. verbunden mit Sauerstoff als Oxyd (z. B. das Eisen als Magneteisen Fe_3O_4), mit Schwefel als Blende (Zinkblende ZnS), Glanz (Bleiglanz PbS), Kies (Eisenkies FeS_2), mit Chlor (Chlorsilber), mit Arsen als Speise u. s. w. vor.

Gewinnung der Metalle. Die Gewinnung der Metalle aus ihren Verbindungen ist eine sehr verschiedene, die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden gewinnt man, wenn das Metall flüchtig ist, durch Zersetzen des Oxydes mittelst Kohle, oder wie es bei dem Magnesium und Aluminium der Fall aus der Chlorverbindung durch Elektrolyse oder durch Zersetzen derselben mittelst Natrium. Auch die Abscheidung der schweren Metalle aus ihren Erzen ist so verschieden, dass dieselbe bei jedem einzelnen Metalle speciell angegeben werden muss. Nichts desto weniger lässt sich eine Theorie über die Gewinnung im Allgemeinen aufstellen. Nehmen wir zwei Beispiele an. Bei dem einen sei das Metall, das Eisen als kieselsaures Eisen vorhanden. Bei dem anderen Beispiele nehmen wir eine Verbindung eines Metalls mit Schwefel, den Bleiglanz oder das Schwefelblei an. Um aus der ersteren Verbindung das Eisen auszuscheiden, werden Körper zugesetzt, welche bei hoher Temperatur grössere Verwandtschaft zur Kieselsäure und zum Sauerstoff haben, als das Eisen hatte. Es sind dies z. B. Kalk und Kohle. Setzt man nun ein Gemenge von diesen Körpern mit dem Eisenerz in einem geeigneten Ofen (Hohofen) einer hohen Temperatur aus, so verbindet sich die Kieselsäure mit dem Kalk zu kieselsaurem Calcium, das als Schlacke auftritt. Dem freigewordenen Eisenoxydul wird durch die Kohle der Sauerstoff entzogen.

Die Reduction der oxydirten Metalle erfolgt meist durch Kohle, sie kann aber auch aus der Lösung der Metalloxyde auf nassem Wege durch ein anderes Metall stattfinden. In der Reihe Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Blei, Kadmium, Eisen, Zink, wird ein vorhergehendes Metall im Allgemeinen durch eines der nachfolgenden ausgefällt, so erhält man z. B. aus Kupfervitriollösung durch Eisen metallisches Kupfer (Cementkupfer), während das Eisen aufgelöst wird.

Bei dem anderen Beispiele, bei welchem ein Schwefelmetall, der Bleiglanz PbS angenommen wurde, kann die Reduction erfolgen:

a) durch Niederschlagsarbeit, indem man den Bleiglanz mit einem Metall erhitzt, das grössere Verwandtschaft zum Schwefel hat, z. B. Eisen:

$$\underbrace{PbS}_{\text{Bleiglanz.}} + \underbrace{Fe}_{\text{Eisen.}} = \underbrace{FeS}_{\text{Schwefeleisen.}} + \underbrace{Pb}_{\text{Blei.}}$$

b) durch Oxydation an der Luft (Röstarbeit), wobei der Schwefel als schweflige Säure entweicht und metallisches Blei (entstanden durch Einwirkung von Bleiglanz auf gleichzeitig gebildetes schwefelsaures Blei $PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2$) zurückbleibt.

Eintheilung der Metalle.

Eintheilung der Metalle in sechs Klassen.

Man hat die Metalle auf verschiedene Weise einzutheilen versucht, man hat sie eingetheilt in leichte und schwere Metalle, edle und unedle, elektropositive und elektronegative u. s. w. Man hat ferner das Verhalten der Metalle und Metalloxyde gegen gewisse Agentien als Basis zur Eintheilung genommen. Aber alle diese Eintheilungen haben ihre grossen Mängel, da häufig Metalle zusammengruppirt wurden, die sonst unter sich nicht die mindeste Analogie darbieten. Unter den vielen verschiedenartigsten Gruppirungen sei derjenigen der Vorzug gegeben, welche nicht auf die Beweisführung eines einzigen Kennzeichens, sondern auf die Mehrheit der Eigenschaften der Metalle basirt ist. Aber auch sie zeigt noch schwache Stellen genug. Nach dieser Eintheilung zerfallen die Metalle in sechs Gruppen.

Zu der ersten Gruppe gehören diejenigen Metalle, welche Sauerstoff bei der höchsten Temperatur absorbiren können und das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen; zu ihr gehören Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Lithium, Barium, Strontium und Calcium. Die ersten fünf dieser Metalle nennt man die Alkalimetalle und die übrigen die Metalle der alkalischen Erden. Einige Chemiker rechnen auch mit gutem Grunde das Thallium zu den Alkalimetallen.

Zu der zweiten Gruppe gehören die Metalle, welche Sauerstoff bei der höchsten Temperatur absorbiren können, das Wasser aber erst bei $+ 100^0$ oder einer weit höheren Temperatur zersetzen. Bei Gegenwart einer starken Säure zersetzen sie das Wasser schon in der Kälte. Diese Gruppe umfasst folgende Metalle: Magnesium, Aluminium, Beryllium, Yttrium, Erbium, Thorium, Zirkonium, Lanthan, Didym, Cer und Mangan. Man nennt die ersten acht Metalle auch die Metalle der eigentlichen Erden.

Die dritte Gruppe umfasst die Metalle, welche Sauerstoff bei hoher Temperatur absorbiren, das Wasser jedoch erst in der Rothglühhitze zersetzen. Hierzu gehören folgende: Eisen, Nickel. Kobalt, Zink, Kadmium, Chrom und Vanadin.

In der vierten Gruppe finden wir Metalle, die sich selbst bei hoher Temperatur noch mit Sauerstoff verbinden und auch das Wasser in der Rothglühhitze zersetzen, sich aber von den Metallen der dritten Gruppe dadurch unterscheiden, dass sie das Wasser bei Gegenwart von starken Säuren, wie Schwefelsäure, nicht zersetzen, während dies bei dem Nickel, Eisen, Kobalt, Zink der Fall ist. Diese Metalle sind: Wolfram, Molybdän, Osmium und Ruthenium, Tantal, Titan, Zinn, Antimon und Uran. Ihre Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w. verhalten sich meistens als Säuren.

Zu der fünften Gruppe gehören die Metalle, deren Oxyde durch die Wärme nicht zersetzt werden und welche das Wasser, selbst bei sehr hoher Temperatur, nur schwach zersetzen; bei gewöhnlicher Temperatur zerlegen sie das Wasser weder bei Gegenwart von Säuren, noch von Basen. Ihre Verbindungen mit Sauerstoff sind fast immer Basen. Diese Metalle sind: Kupfer, Blei und Wismuth. Das Thallium, obgleich dasselbe das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, sei vorläufig dieser Gruppe einverleibt.

In der sechsten Gruppe endlich finden sich die Metalle, deren Oxyde durch die Wärme allein, bei höherer oder geringerer Temperatur reducirbar sind. Diese Metalle zersetzen das Wasser bei keiner Temperatur. Hiervon ist ausgenommen das Silber, welches bei starkem Erhitzen mit Wasserdampf zusammengebracht Wasserstoffgas entwickelt. Zu dieser Gruppe gehören: das Quecksilber, Silber, Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Iridium und das Gold.

Von den Verbindungen der Metalle.

Die Metalloxyde. Die Metalle verbinden sich ohne Ausnahme mit Sauerstoff zu Oxyden, die fest, geruchlos, von verschiedener Farbe und specifisch schwerer als Wasser sind. Nur die in Wasser löslichen zeigen einen Geschmack. Einige derselben bläuen geröthetes Lakmuspapier, andere röthen blaues. In der Wärme schmelzen einige, wo das Kali, Natron, Caesion, Rubidion und Lithion, wenn

diese Oxyde als Hydroxyde vorhanden sind, andere bleiben unverändert, wie das Magnesiumoxyd, das Eisenoxyd u. s. w. Einige werden beim Erhitzen zu Metall oder zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt, zu den ersten gehört das Quecksilber-, Silber- und Goldoxyd, zu den zweiten das Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd und Bariumsuperoxyd.

Auf die Reduction eines Metalloxydes zu Metall gründet sich die Bereitung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd, und auf die Reduction zu einer niedrigeren Oxydationsstufe die Darstellung des Sauerstoffs aus Mangansuperoxyd (Braunstein) durch blosses Erhitzen. Einige Oxyde sind flüchtig, z. B. das Antimonoxyd, die Osmiumsäure. In Wasser sind nur die Oxyde der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden löslich, von den übrigen Oxyden lösen sich nur die Chromsäure, die Molybdänsäure und das Thalliumoxyd. Viele Metalle verbinden sich mit Hydroxyl zu Hydroxyden (oder Hydraten). An der Luft gehen viele Oxyde in höhere Oxydationsstufen über. Eisenoxydul verwandelt sich z. B. in Eisenoxyd ($2\,FeO + O = Fe_2O_3$). Die Metalloïde zersetzen bei höherer Temperatur ein grosse Anzahl von Oxyden; der Wasserstoff entzieht bei höherer Temperatur den meisten von ihnen den Sauerstoff und bildet Wasser ($CuO + H_2 = Cu + H_2O$); der Kohlenstoff verbindet sich ebenfalls mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure oder Kohlenoxyd ($2\,PbO + C = 2\,Pb + CO_2$ und $PbO + C = Pb + CO$); in beiden Fällen wird das Metalloxyd reducirt. Mit Säuren verbinden sich die basischen Oxyde, und umgekehrt die Basen mit sauren Oxyden zu Verbindungen, welche man M e t a l l s a l z e nennt. In Bezug auf das bei der Verbindung stattfindende verschiedene Verhalten der Superoxyde, Suboxyde und dergl. sei an das bei Gelegenheit der Verbrennung (Seite 44) Gesagte erinnert.

Darstellung der Metalloxyde.

Man erhält Metalloxyde durch Aussetzen des Metalles an die atmosphärische Luft oder Sauerstoff, die Oxydation erfolgt entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur (Kalium, Natrium, Thallium), oder erst beim Erhitzen (Blei, Zinn, Eisen, Kupfer), durch Leiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen ($3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$), durch Behandeln eines Metalles mit Salpetersäure ($8\,HNO_3 + 3\,Cu = 2\,NO + 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O$), durch den elektrischen Strom in wässerigen Flüssigkeiten, wo der durch die Wasserzersetzung ausgeschiedene (ozonisirte) Sauerstoff kräftig oxydirend wirkt, falls sich ein oxydirbares Metall am positiven Pole befindet; durch Zersetzen eines Metallsalzes mit Kalium- oder

Natriumhydroxyd, die Säure des Salzes bemächtigt sich der zugesetzten Base und das Metalloxyd fällt nieder ($Hg(NO_3)_2 + 2\,KOH = 2\,KNO_3 + Hg(OH)_2$. Endlich kann man noch Oxyde der Metalle darstellen durch Zusammenschmelzen mit salpetersauren oder chlorsauren Alkalien, oder durch Behandeln einer niedrigeren Oxydationsstufe mit Wasserstoffsuperoxyd ($ZnO + H_2O_2 = ZnO_2 + H_2O$).

Schwefelmetalle oder Sulfurete.

Der Schwefel verbindet sich direct fast mit allen Metallen und bildet Verbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach den Sauerstoffverbindungen der Metalle entsprechen. Die Schwefelmetalle sind fest, amorph oder krystallisirt, geruch- und geschmacklos, ausgenommen die Schwefelverbindungen der Alkalien und der alkalischen Erden, oder die sogenannten Schwefellebern, die sich in Wasser lösen und einen Geruch und Geschmack nach Schwefelwasserstoff besitzen. Meistens sind die Schwefelmetalle feuerbeständig, einige derselben, wie z. B. das Schwefelquecksilber (der Zinnober) sind flüchtig. Mit Salzsäure behandelt, geben sie zum grössten Theil entweder in der Kälte oder beim Erhitzen Chlormetall und Schwefelwasserstoffgas; die Einfach-Schwefelmetalle scheiden hierbei keinen Schwefel ab, wol aber die Mehrfach-Schwefelmetalle oder Polysulfurete. An der feuchten Luft oxydiren sich viele Schwefelmetalle zu schwefelsauren Salzen ($CuS + 2\,O_2 = CuSO_4$); in trockener Luft erhitzt verbrennt der Schwefel der Schwefelmetalle zu schwefliger Säure und das Metall bleibt, wenn es nicht flüchtig ist, als Oxyd (z. B. Antimon, Wismuth, Zinn, Molybdän), zum Theil zuweilen auch als schwefelsaures Salz (Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Schwefelblei, die Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden) zurück. Diesen Process, den man zur Darstellung von Metallen häufig in Anwendung bringt, nennt man das Rösten. Die Schwefelmetalle sind (vergl. Seite 82) entweder Basen (Schwefelnatrium, Schwefelbarium) oder Säuren (Schwefelantimon, Zinnsulfid), die sich mit einander zu Sulfosalzen vereinigen.

Darstellung derselben.

Man erhält ein Schwefelmetall durch Zusammenschmelzen beider Elemente, z. B. Eisen mit Schwefel zusammengeschmolzen geben Schwefeleisen ($Fe + S = FeS$); durch Erhitzen eines Oxydes mit Schwefel (siehe Seite 87), z. B. des Mangansuperoxydes mit Schwefel, wobei sich schweflige Säure bildet, während Schwefelmangan zurückbleibt ($MnO_2 + 2\,S = SO_2 + MnS$); durch starkes Erhitzen eines schwefelsauren Salzes mit Kohle; die Kohle

entweicht, indem sie sich mit dem Sauerstoff verbindet als Kohlenoxyd, und das Schwefelmetall bleibt zurück, z. B. schwefelsaures Kalium oder schwefelsaures Barium mit Kohle erhitzt, giebt Kohlenoxyd und Schwefelkalium oder Schwefelbarium, denn:

$$K_2SO_4 \text{ oder } BaSO_4 + 4\,C = 4\,CO_2 + K_2S \text{ oder } BaS,$$

ferner durch Erhitzen eines Metalloxydes in einem Strome Schwefelwasserstoffgas und durch Leiten des Gases durch eine Lösung des Metalloxydes — in beiden Fällen bildet sich Wasser und Schwefelmetall, z. B.:

$$Pb(OH)_2 + SH_2 = PbS + 2\,H_2O;$$

durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit kohlensaurem Kalium, z. B. behufs der Darstellung der Schwefelleber, in diesem Falle ist das Schwefelmetall mit Sauerstoffverbindungen des Schwefels namentlich mit unterschwefliger Säure gemengt; endlich kann man ausserdem Schwefelmetalle erhalten durch Verbrennen von Metallblättchen in Schwefeldampf, z. B. von Kupferblech, durch Zersetzen eines Salzes mit einer Schwefelleberlösung, z. B.:

$$FeSO_4 + K_2S = FeS + K_2SO_4;$$

oder durch Zersetzung eines löslichen Schwefelmetalles mit einem unlöslichen Metalloxyd in unlösliches Schwefelmetall und lösliches Metalloxyd, z. B. Schwefelbarium und Kupferoxyd geben Bariumoxyd und Kupfer. Auf dieser doppelten Zersetzung beruht eine Darstellung des Aetzbaryts (Bariumoxydes).

Oxysulfuret. Ein Schwefelmetall kann sich mit einem Oxyd zu einem Oxysulfuret vereinigen, so ist z. B. das Rothspiessglanzerz eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd nach der Formel $2\,SbS_3 + SbO_3$. Dieselbe Zusammensetzung hat auch der Antimonzinnober.

Darstellung der Chlor-, Brom- und Jodmetalle. Ueber die Constitution der Chlor-, Brom- und Jodmetalle ist schon Seite 124 das Wichtigste gesagt worden; es bleibt nur noch ihre Darstellung zu erörtern übrig. Diese Verbindungen erhält man durch Zusammenbringen der betreffenden Wasserstoffsäure mit dem Metall, oder des Königswassers mit dem Metall; durch Uebergiessen eines Schwefelmetalles mit der Wasserstoffsäure; z. B. Schwefeleisen mit Salzsäure giebt Schwefelwasserstoff und Eisenchlorür ($FeS + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S$). Durch Zersetzen eines kohlensauren Salzes mittelst Salzsäure erhält man Chlormetall und Wasser, die Kohlensäure entweicht gasfömig; hierauf gründet sich die Darstellung des Chlorbariums aus kohlensaurem Barium und Salzsäure, denn:

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Ferner durch Verbrennen gewisser Metalle in Chlorgas. Die in Wasser unlöslichen Chlormetalle erhält man durch doppelte Zersetzung, so z. B. Chlorsilber ($AgCl$) durch Zersetzen eines löslichen Silbersalzes mit einem löslichen Chlormetall, z. B. Kochsalz, denn:

$$AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + AgCl,$$

oder durch Sublimation einer höheren Chlorverbindung mit Metall, auf diese Weise stellt man das Calomel oder Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2) dar, indem man das Chlorid ($HgCl_2$) mit Quecksilber sublimirt ($HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$). Flüchtige flüssige Chlormetalle kann man endlich darstellen durch Erhitzen eines Chlormetalles mit einem Schwefelmetall, dessen Metall mit dem Chlor eine flüchtige Verbindung erzeugt; so erhält man die Antimonbutter oder das Antimonchlorür ($SbCl_3$), indem man Schwefelantimon (Sb_2S_3) mit Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) erhitzt; es bleibt Schwefelquecksilber zurück, während Antimonchlorür entweicht, denn:

$$Sb_2S_3 + 3\,HgCl_2 = 2\,SbCl_3 + 3\,HgS.$$

Es wurden im Vorstehenden die Chlormetalle als Repräsentanten dieser Gruppe genommen, ganz analog verhält sich die Darstellung der Jod-, Brom- und Fluormetalle.

Phosphor und Arsenmetalle.

Die Phosphormetalle bilden sich durch Einwirkung von Phosphor auf Metalle, Metalloxyde und Chlormetalle bei höherer Temperatur, durch Erhitzen gewisser Phosphate mit Kohle oder Wasserstoff, durch Fällen von Metalloxydlösungen mit Phosphorwasserstoffgas. Die Arsenmetalle entstehen durch Zusammenschmelzen der Metalle mit Arsen, durch Reduction der arsensauren und arsenigsauren Salze mit Kohle, durch Fällen von wässerigen Lösungen gewisser Metalloxyde mit Arsenwasserstoff.

Kohlen- und Kieselmetalle.

Die Kohlenmetalle oder Carburete entstehen gewöhnlich durch Erhitzen der Metalle mit Kohle oder auch durch Zersetzen der entsprechenden Cyanmetalle. (Cyaneisen $CNFe$ giebt z. B. beim Erhitzen unter Abgabe von Stickstoffgas Kohleneisen.) Unter ähnlichen Verhältnissen wie der Kohlenstoff bildet das Silicium mit gewissen Metallen die Silicium- oder Kieselmetalle.

Verhalten der Lösungen der wichtigsten Metalloxyde gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammon.

Verhalten der Metalloxyde zu Schwefelwasserstoff.

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffes und Schwefelammons zu den Metalloxyden in Lösung bietet ein vortreffliches Mittel, die Metalle von einander zu trennen. Aus

der sauren Lösung werden durch Schwefelwasserstoff folgende Metalle in Gestalt von Schwefelmetallen gefällt.

Von diesen sind

löslich in Schwefelammon:		unlöslich in Schwefelammon:	
Zinn	gelb,	Quecksilber	schwarz,
Antimon	orange,	Silber	schwarz,
Arsen	gelb,	Blei	schwarz,
Gold	schwarz,	Thallium	schwarz,
Platin	schwarz,	Wismuth	schwarz,
Iridium	schwarz.	Kupfer	schwarz,
		Kadmium	gelb.

Zu Schwefelammon. Durch Schwefelammon $(NH_4)_2S$, H_2S) werden folgende Metalle gefällt.

als Schwefelmetalle:		als Oxyde:
Eisen	schwarz	Aluminium als Thonerde weiss,
Zink	weiss,	Beryllium als Beryllerde weiss,
Mangan	röthlichweiss,	Chrom als Chromoxyd grün.
Kobalt	schwarz,	
Nickel	schwarz,	
Uran	schwarz,	

Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammon werden nicht gefällt:

Barium,	Calcium,	Kalium,	Caesium,	Lithium,
Strontium,	Magnesium,	Natrium,	Rubidium,	Ammoniak.

Vor dem Löthrohre. Die verschiedene Färbung, welche die Metalloxyde der Phosphorsalz- oder Boraxperle vor dem Löthrohre (vergl. Seite 51) ertheilen, kann ebenfalls häufig zum Erkennen gewisser Metalle benutzt werden. Nachstehende Tabelle giebt die verschiedene Färbung der Perlen in der Oxydations- und Reductionsflamme an:

Boraxperle

	Oxydationsflamme:	*Reductionsflamme:*
Mangan	violett,	farblos.
Eisen	gelb,	grün.
Kobalt	blau,	blau.
Nickel	rothbraun,	grau.
Uran	gelb,	grün.
Kupfer	blaugrün,	roth.
Titan	farblos,	gelbbraun.
Wolfram	farblos,	gelblichbraun.
Molybdän	farblos,	braun.
Chrom	gelbgrün,	grün.

Phosphorsalzperle

	Oxydationsflamme:	*Reductionsflamme:*
Mangan	violett,	farblos.
Eisen	gelb,	röthlich.
Kobalt	blau,	blau.
Nickel	röthlich,	röthlich.
Uran	gelbgrün,	grün.

	Phosphorsalzperle *Oxydationsflamme:*	*Reductionsflamme:*
Kupfer	blau,	roth.
Titan	farblos,	violett.
Wolfram	farblos,	blau.
Molybdän	farblos,	grün.
Chrom	grün	grün.

Erste Gruppe.

Kalium (K).

(Atomgewicht = 39; spec. Gewicht 0,865.)

Kalium. Das Kalium findet sich niemals rein, sondern mit Sauerstoff und Kieselsäure verbunden und als Chlorkalium in der Natur vor.

Vorkommen. Unter den Mineralien, in denen es in grosser Menge vorkommt, sind der Feldspath und die Stassfurter Salzmineralien Sylvin, Carnallit und Kainit in erster Linie zu nennen. Das Kalium bildet einen wesentlichen Bestandtheil der Vegetabilien und findet sich in der Asche derselben in reichlicher Menge. In die Binnenpflanzen gelangt es aus dem Boden, welcher stets Verwitterungsproducte des Feldspaths, des Glimmers und ähnlicher Gesteine enthält. Die feldspathigen Gesteine sind überhaupt als die hauptsächlichste Quelle des Kaliumgehaltes der Pflanzen zu betrachten. In den Seepflanzen findet das Kalium sich gleichfalls und rührt aus dem Meerwasser her, welches etwa 0,5 pro Mille Chlorkalium enthält. Auch in dem Thierreiche kommt das Kalium vor, so z. B. in verhältnissmässig grosser Menge in dem Wollschweisse der Schafe.

Eigenschaften des Kaliums. Das Kalium ist eines der elektropositivsten Metalle und zeigt für den Sauerstoff die grösste Verwandtschaft. Es ist von silberweisser Farbe und starkem Glanze. Bei 0° ist es starr und spröde; bei 15° lässt es sich mit dem Messer schneiden; nur die frische Schnittfläche zeigt den Silberglanz, der aber sehr bald in Folge von Sauerstoffabsorption wieder verschwindet. Das Kalium ist knetbar oder schweissbar, d. h. zwei getrennte Stücken lassen sich durch Druck zu einem Ganzen vereinigen; die Eigenschaft der Schweissbarkeit finden wir ausserdem noch bei dem Natrium, Eisen, Palladium und Platin. Das Kalium schmilzt bei 62,5° C. (nach

Bunsen) und verflüchtigt sich vor der Rothglühhitze unter Bildung grüner Dämpfe. An der Luft oxydirt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und überzieht sich mit einer Schicht Kaliumhydroxyd. Wasser wird durch Kalium mit der grössten Heftigkeit zersetzt. Bringt man unter eine mit Wasser angefüllte Glocke ein Stückchen Kalium, so verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Kalium zu Kaliumhydroxyd und der Wasserstoff wird frei; es lässt sich dies dadurch nachweisen, dass das vorher indifferente Wasser jetzt alkalisch reagirt, d. h. geröthetes Lakmuspapier bläuet, und dass das in der Glocke befindliche Gas mit zwei Volumen atmosphärischer Luft gemischt und angezündet (als Knallgas) mit einer kleinen Detonation verbrennt. Wirft man ein Stück Kalium auf Wasser bei Zutritt der Luft, so geht ebenfalls Wasserzersetzung vor sich, das Kalium schmilzt auf dem Wasser unter drehender Bewegung und oxydirt sich; die dabei entwickelte Wärme ist so stark, dass der freigewordene Wasserstoff sich entzündet und mit einem Theil des Kaliums mit violetter Flamme verbrennt. Kohlensäure wird in der Rothglühhitze durch Kalium unter Abscheidung von Kohle zerlegt. Wegen der grossen Oxydirbarkeit muss das Kalium unter Petroleum oder in Paraffin eingeschmolzen aufbewahrt werden.

Darstellung des Kaliums.

Die Darstellung des Kaliums beruht auf der Zersetzbarkeit des Kaliumoxydes durch Kohle in der Weissglühhitze. Zu diesem Zwecke pflegt man ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kalium mit Kohle, welches man durch gelindes Glühen von zweifachweinsaurem Kalium und Mischen des Rückstandes mit Kohle erhalten hat, in einer eisernen Flasche stark zu glühen, welche durch ein eisernes Rohr, gewöhnlich durch einen Flintenlauf mit einer kupfernen Vorlage in Verbindung steht, in der sich Steinöl befindet. Wenn man die eiserne Retorte fast bis zur Weissglühhitze erhitzt, so entweicht zuerst Wasser, dann Kohlenwasserstoff und endlich grüner Dampf, der aus Kalium besteht und sich in der kupfernen Vorlage zu unregelmässigen kuglichen Massen verdichtet. Das so erhaltene Kalium wird durch Schmelzen unter Steinöl und durch Pressen durch Leinwand, wobei die fremden Körper zurückbleiben, gereinigt.

Der Rückstand in der Retorte besteht aus pyrophorischem Kohlenoxydkalium und der Kaliumverbindung zweier Säuren, der Rhodizon- und Krokonsäure, welche in der organischen Chemie näher betrachtet werden sollen.

Sauerstoffverbindungen des Kaliums.

Das Kalium verbindet sich in drei Verhältnissen mit Sauerstoff zu folgenden Verbindungen:

K_2O Kaliumoxyd (Kali),
K_2O_2 Kaliumsuperoxyd,
K_2O_4 Kaliumtetroxyd.

Kaliumtetroxyd. Das Kaliumtetroxyd K_2O_4 erscheint als ein pomeranzengelber Körper, der beim schwachen Glühen zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten zu einer blätterig-krystallinischen Masse erstarrt. Durch starkes Glühen wird es in Sauerstoff und Kaliumoxyd zersetzt. Man stellt es durch Erhitzen von geschmolzenem Kalium in getrocknetem Sauerstoff dar. Es hat die Formel K_2O_4 (Kaliumtetroxyd) und wird durch Wasser zerlegt in weisses Kaliumsuperoxyd (Kaliumbioxyd) K_2O_2 und in Sauerstoffgas.

Kali. Das Kali, Kaliumoxyd, Aetzkali, vegetabilisches Alkali, Pflanzenlaugensalz K_2O, erhält man im wasserfreien Zustande, indem man Kaliumtetroxyd mit Kalium zusammenschmilzt ($K_2O_4 + 3\,K_2 = 4\,K_2O$) oder Kaliumhydroxyd mit Kalium erhitzt ($2\,KOH + K_2 = 2\,K_2O + H_2$). Es hat im wasserfreien Zustande wenig Interesse. Als Kaliumhydroxyd KOH erscheint es als ein weisser undurchsichtiger fester Körper von 2,1 spec. Gewichte, der sich leicht in Wasser unter Entwickelung von vieler Wärme löst; aus der Lösung kann sich beim Abdampfen ein Hydrat von der Zusammensetzung $K_2O, 5\,H_2O$ ausscheiden; durch Glühen kann man das Kalihydroxyd nicht vom Wasser befreien, selbst in der Weissglühhitze geht es unzersetzt fort. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandelt sich in kohlensaure Kaliumlösung. Es löst sich in Alkohol auf. Häufig bringt man das Aetzkali in Form von Stengelchen, die zum Aetzen in der Chirurgie gebraucht werden; man nennt es in diesem Zustande *Lapis causticus* oder *Kali causticum fusum*.

Darstellung des Kalis. Zur Darstellung des Aetzkalis zersetzt man aufgelöstes kohlensaures Kalium durch Calciumhydroxyd; indem kohlensaures Kalium, Caliumhydroxyd und Wasser gekocht wird, bildet sich kohlensaures Calcium und Kaliumhydroxyd, denn:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2\,KOH.$$

Die Lösung des Aetzkalis wird von dem unlöslichen kohlensauren Calcium und abgegossen und in einem eisernen Kessel abgedampft oder als Lösung aufbewahrt. In dieser Lösung führt sie die Namen Kalilauge, Seifensiederlauge. Kalilauge.

Man erhält auch reines Kali durch Glühen von Salpeter und Kupferblech, Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser, Abgiessen

der klaren Kalilösung vom abgesetzten Kupferoxyde und Abdampfen der Lösung bis zur Trockne oder auch durch Zersetzen einer Lösung von schwefelsaurem Kalium mit Bariumhydroxyd, wobei sich Kalihydroxyd und unlösliches schwefelsaures Barium bildet ($K_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2 KOH + BaSO_4$.

Kohlensaures Kalium. Das kohlensaure Kalium K_2CO_3 oder $CO(OK)_2$ gewinnt man meist aus der Asche der Vegetabilien. Wie schon erwähnt wurde, enthalten alle Vegetabilien nicht unbedeutende Mengen Kali in Form pflanzensaurer Salze, deren Säuren aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Durch Verbrennen werden diese Säuren zerstört und es bleibt nur ein kleiner Theil des Kohlenstoffs als Kohlensäure mit dem Kalium verbunden zurück, während die übrigen Bestandtheile der organischen Säure als Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff u. s. w. entweichen. Es bleibt aber beim Verbrennen der Pflanzen als Rückstand nicht allein kohlensaures Kalium, sondern auch andere in der Pflanze befindliche nicht verbrennliche, lösliche und unlösliche Bestandtheile (schwefelsaures Kalium, Chlor-Kalium, -Magnesium und -Calcium). Das Gemenge dieser verschiedenen Substanzen heisst Asche und die durch Verbrennen von Holz gewonnene die Holzasche. Behandelt man diese Asche mit Wasser, damit sich die löslichen Bestandtheile lösen, dampft dann die Lösung zur Trockne ab und glüht den Rückstand bei Luftzutritt, so erhält man eine weisse oder bläuliche bröckliche Masse, die Potasche, welche wesentlich aus kohlensaurem Kalium besteht, aber ausserdem etwas kieselsaures, schwefelsaures Kalium und Chlorkalium enthält. In der neueren Zeit stellt man auch Potasche aus dem Meerwasser, aus der Mutterlauge einiger Salinen, aus dem Carnallit, Sylvin und Kainit als Nebenproduct bei Verarbeitung der Rübenmelasse auf Spiritus und aus dem Schweisse der Schafwolle dar. Aus der Potasche, deren Werth nur in dem Gehalt von kohlensaurem Kalium besteht, erhält man ziemlich reines kohlensaures Kalium, wenn man dieselbe mit wenig Wasser behandelt, wodurch sich vorzugsweise als lösliches Salz nur kohlensaures Kalium löst und die Lösung bis zu einem gewissen Grade abdampft. Es scheidet sich dann kohlensaures Kalium in kleinen Krystallen ($K_2CO_3 + 2 H_2O$) aus, die von der Mutterlauge getrennt und getrocknet werden. Dieses Salz heisst kohlensaures Kalium aus Potasche *Kalium carbonicum e cineribus clavellatis*). Reiner erhält man das kohlensaure Kalium durch Glühen von zweifach-weinsaurem oder oxalsau-

(Randnotizen: Asche, Holzasche. — Potasche. — Kohlensaures Kalium aus Potasche. — Kohlensaures Kalium aus Weinstein.)

rem Kalium. Der Glührückstand wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung wird filtrirt und abgedampft. Es führt den officinellen Namen *Kali carbonicum e tartaro.* Auch durch Glühen eines Gemenges von 1 Th. zweifach-weinsaurem Kalium und 2 Th. Salpeter erhält man kohlensaures Kalium, das man jedoch am reinsten durch Glühen des zweifach-kohlensauren Kalium erhält. Grosse Mengen von kohlensaurem Kalium stellt man gegenwärtig durch Calciniren eines Gemenges von schwefelsaurem Kalium, kohlensaurem Calcium und Kohle, Auslaugen der calcinirten Masse und Abdampfen der Lauge bis zur Trockne dar ($K_2SO_4 + CaCO_3 + 4\,C = 4\,CO + CaS + K_2CO_3$). Das reine kohlensaure Kalium bildet eine weisse feste

Eigenschaften des kohlensauren Kalium.

Masse, von alkalischem, aber nicht ätzendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser und zerfliesst schon an der Luft. In Alkohol ist es nicht löslich. Man benutzt das kohlensaure

Anwendung des kohlensauren Kalium.

Kalium in der Medicin und zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate. Die Potasche dient zur Bereitung der Seifensiederlauge, zur Fabrikation des Salpeters und Schiesspulvers, in der Glasfabrikation, bei der Bereitung von Ferrocyankalium und als Fluss- und Reductionsmittel für Metalloxyde und deren Salze. Mit Kohle und mit den zu reducirenden Substanzen gemengt, bildet es den sogenannten Fluss.

Zweifach-kohlensaures Kalium.

Das zweifach-kohlensaure Kalium oder Kalium-Hydrocarbonat $HKCO_3$ oder $CO \begin{cases} OH \\ OK \end{cases}$ bildet sich, wenn man auf das neutrale kohlensaure Kalium im befeuchteten Zustande oder in Lösung Kohlensäure einwirken lässt, oder zu einer concentrirten und auf 50 bis 60° erwärmten Lösung von kohlensaurem Kalium so viel Essigsäure setzt, dass nur ungefähr die Hälfte des Kaliums davon gesättigt wird, wobei die frei werdende Kohlensäure von der anderen Hälfte des kohlensauren Kaliums aufgenommen wird; es krystallisirt das zweifach-kohlensaure Kalium aus der Flüssigkeit heraus:

$$\underbrace{K_2CO_3}_{\text{Neutrales kohlensaures Kalium.}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} = \underbrace{HKCO_3}_{\text{Zweifach-kohlensaures Kalium.}} + \underbrace{C_2H_3KO_2}_{\text{Essigsaures Kalium.}}$$

Es bildet ziemlich grosse wasserhelle dem monoklinoëdrischen Systeme angehörende Krystalle, die etwas alkalisch, jedoch nicht scharf schmecken und schwach alkalisch reagiren. Durch stärkeres Erhitzen verliert es Kohlensäure und verwandelt sich in das neutrale Salz.

Salpetersaures Kalium. Das salpetersaure Kalium oder der Salpeter KNO_3 findet sich in der Natur als Auswitterung auf gewissem Vorkommen. Boden, sowie an Mauern, in deren Nähe stickstoffhaltige organische Substanzen verfaulen. Wie bereits Seite 112 hervorgehoben wurde, bildet sich stets, wenn die genannten Körper bei Gegenwart einer Base und von Wasser verfaulen, durch Oxydation des sich entwickelnden Ammoniaks, salpetrige Säure, dann Salpetersäure — die sich mit der Base zu salpetersaurem Salze verbindet und Wasser ($NH_3 + 4O = HNO_3 + H_2O$). Lange Zeit glaubte man, dass das Vorhandensein dieser faulenden Substanzen zur Salpeterbildung unerlässlich sei; man hat aber gefunden, dass, wenn auch die Gegenwart dieser Körper die Bildung des Salpeters beschleunigt, sie doch keineswegs absolut nothwendig sei. Es ist die Salpeterbildung in Gegenden beobachtet worden, die mit thierischen Substanzen in keiner Berührung standen. Sie lässt sich durch die Annahme erklären, dass die Bildung dieses Salzes durch das Alkali des Bodens und der Salpetersäure, oder zunächst der salpetrigen Säure erfolgt, welche letztere durch Vereinigung der Bestandtheile der Luft entstanden ist.

Eigenschaften des Salpeters. Der Salpeter ist ein weisses, in dem rhombischen Systeme angehörenden sechsseitigen Säulen krystallisirendes Salz, das kein Krystallwasser enthält, sich in Wasser löst und kühlend schmeckt. Sein spec. Gewicht ist 1,93. Er schmilzt bei $+ 350^0$ und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In der Rothglühhitze entweicht Sauerstoff und es bleibt salpetrigsaures Kalium zurück, bei noch höherer Temperatur wird der Salpeter gänzlich zersetzt und es bleibt Kaliumoxyd gemengt mit etwas Kaliumsuperoxyd zurück. Auf glühenden Kohlen verpufft er. In der Hitze wirkt der Salpeter heftig oxydirend. Er löst sich ziemlich leicht in Wasser (100 Th. Wasser von 0^0 lösen 13,3 Th., 100 Th. Wasser Gewinnung des Salpeters. von 18^0 29,0 Th. Salpeter) aber nicht in Alkohol. Das Verfahren bei der Salpetergewinnung besteht wesentlich darin, dass man die salpeterhaltige Erde mit Wasser auslaugt, durch Behandlung mit Potasche den zugleich mit aufgelösten Kalk und die Magnesia ausscheidet und die Lösung bis zu einem gewissen Grade abdampft und krystallisiren lässt. Ein anderes Verfahren, das in der neueren Zeit häufig angewendet wird, beruht auf der Anwendung des salpetersauren Natrium (Chilisalpeter) und Zersetzung desselben mittelst Chlorkalium oder kohlensauren Kalium. Im ersten Falle bildet sich salpetersaures Kalium und Kochsalz, die durch Krystallisation

von einander getrennt werden, im zweiten salpetersaures Kalium und kohlensaures Natrium (Soda). Auch durch Raffiniren des in der Natur in grosser Menge vorkommenden indischen Salpeters stellt man reinen Salpeter dar.

Anwendung des Salpeters.

Der Salpeter wird in der Medicin äusserlich und innerlich angewendet; er wird ferner zur Darstellung der Salpetersäure benutzt. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher er seinen Sauerstoff abgiebt, dient derselbe als Oxydationsmittel, sowie zur Fabrikation des Schiesspulvers, welches aus einem gekörnten Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle besteht. Die Wirkung des Schiesspulvers beim Entzünden beruht darauf, dass die vorher festen Körper zum Theil in gasförmige übergehen und dann ein Volumen einnehmen, dass 450 Mal so gross als vorher ist. Der Schwefel dient zur Beförderung der Verbrennung, während die Kohle das Meiste zur Bildung der Gase beiträgt. Das Schiesspulver in seinen besten Sorten besteht ungefähr aus 2 Molek. Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atom Kohlenstoff; in 100 Theilen aus 78,9 Th. Salpeter, 9,8 Th. Schwefel und 12,7 Th. Kohle. Bei der Verbrennung des Schiesspulvers bilden sich folgende Producte:

Schiesspulver.

1 Grm.	Salpeter	0,789	giebt	Gase	0,314
	Schwefel	0,098	beim	Rückstand	0,680
	Kohle	C 0,076	Abbrennen		0,994
		H 0,004			
		O 0,030			

Der Rückstand besteht wesentlich aus einem Gemenge von schwefelsaurem und kohlensaurem Kalium, etwas unterschwefligsaurem Kalium, Schwefelkalium und kohlensaurem Ammoniak. Die Gase haben folgende Zusammensetzung:

Stickstoff	0,099	Grm.	oder	79,40	Kubikcentim.
Kohlensäure	0,201	„	„	101,71	„
Kohlenoxyd	0,009	„	„	7,49	„
Wasserstoff	0,0002	„	„	2,34	„
Schwefelwasserstoff	0,0018	„	„	1,16	„
Sauerstoff	0,0014	„	„	1,00	„
	0,314	Grm.	oder	193,10	Kubikcentim.

Knallpulver.

Ein Gemenge von 3 Th. Salpeter, 2 Th. trocknem kohlensaurem Kalium und 1 Th. Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches in einem Blechlöffel über der Lampe erhitzt, schmilzt, und darauf mit heftigem Knalle explodirt. Es ist rathsam,

bei diesem Versuche nicht mehr als eine Messerspitze voll anzuwenden. Die bei dem Versuche stattfindende Reaction lässt sich durch folgende Gleichung verdeutlichen:

$$6\,KNO_3 + 2\,K_2CO_3 + 5\,S = 6\,N + 2\,CO_2 + 5\,K_2SO_4.$$

Schwefelsaures Kalium. Das schwefelsaure Kalium, K_2SO_4 oder $SO_2(OK)_2$ findet sich in grosser Menge in dem Stassfurter Mineral Kainit, ausserdem kommt es in geringer Menge in den Pflanzen z. B. in den Rüben vor, endlich erhält man es als Nebenproduct bei der Jodgewinnung, bei der Verarbeitung der Mutterlauge der Salinen und des Meerwassers; es krystallisirt in sechsseitigen rhombischen Säulen, ist von bitterem Geschmacke, in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich. Mit schwefelsaurem Aluminium bildet es ein Doppelsalz, den Alaun.

Zweifach-schwefelsaures Kalium. Das zweifach-schwefelsaure Kalium $HKSO_4$ oder $SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.$ bildet sich beim Auflösen von 1 Molekül schwefelsauren Kalium in 1 Molekül Schwefelsäure oder bleibt als Rückstand bei der Bereitung der Salpetersäure. Es krystallisirt rhomboëdrisch, löst sich leicht in Wasser, schmilzt schon bei 197° und giebt bei 600° Schwefelsäure ab. Durch Alkohol wird es in neutrales Salz und Schwefelsäure zerlegt.

Chlorsaures Kalium. Das chlorsaure Kalium $KClO_3$ bildet weisse, perlmutterglänzende, tafelförmig monoklinoëdrische Krystalle, die salpeterartig schmecken und sich in 16 Theilen Wasser lösen. Bei gelinder Hitze schmilzt es ohne Zersetzung, bei stärkerer zerfällt es in Chlorkalium und Sauerstoff ($KClO_3 = 3\,O + KCl$). Mit brennbaren Körpern, wie mit Schwefel, Phosphor zusammengerieben, entstehen heftige Explosionen. Man stellt es dar, indem man in concentrirte Kalilauge Chlorgas leitet; es bildet sich Chlorkalium und chlorsaures Kalium, ersteres bleibt in Lösung, während das letztere herauskrystallisirt ($6\,KOH + 3\,Cl_2 = 5\,KCl + KClO_3 + 3\,H_2O$). Nach einer andern Methode lässt man Chlorgas auf eine Auflösung von Chlorkalium, die mit Kalk zu einem Brei angerührt ist, einwirken ($2\,KCl + 6\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 = 6\,CaCl_2 + 2\,KClO_3 + 6\,H_2O$). Versuche, chlorsaures Kalium anstatt des Salpeters zur Fabrikation des Schiesspulvers anzuwenden, haben sich, wegen der Gefahr bei der Darstellung und dem Gebrauch, nicht bewährt; in der Feuerwerkerei und zur Herstellung der Masse der Zündrequisiten findet es dagegen häufige Anwendung, sowie als oxydirendes Mittel in der Kattundruckerei z. B. zur Erzeugung von Anilinschwarz.

Unterchlorigsaures Kalium.

Das unterchlorigsaure Kalium KClO oder die Javelle'sche Lauge (*Eau de Javelle*), auch Bleichflüssigkeit genannt, ist eine Flüssigkeit, die ihrer bleichenden Eigenschaften wegen häufig als Bleichmittel Anwendung findet. Man erhält es, indem man durch eine Lösung von kohlensaurem Kalium Chlorgas leitet; die Kohlensäure entweicht und es bildet sich unterchlorigsaures Kalium und Chlorkalium; denn:

$$4 KOH + 2 Cl_2 = 2 KClO + 2 KCl + 2 H_2O.$$

In der Lösung befindet sich daher auch Chlorkalium, das aber auf das Bleichvermögen der Flüssigkeit ohne Einfluss ist. Gewöhnlich stellt man die Javellesche Lauge dar, indem man Chlorkalk ($Ca(ClO)_2$) mit Wasser auszieht und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalium behandelt; es scheidet sich kohlensaures Calcium ab und unterchlorigsaures Kalium bleibt gelöst.

Kieselsaures Kalium.

Wenn man Kieselsäure (Kieselerde) mit kohlensaurem Kalium oder mit Kaliumhydroxyd zusammenschmilzt, so bildet sich eine Verbindung, welche den Hauptbestandtheil des Glases ausmacht. Wendet man die Verhältnisse so an, dass auf zwei Theile Kieselerde 3 — 4 Th. Potasche kommen, und schmilzt das Gemenge mit Kohlenpulver zusammen, so erhält man eine Masse, die sich in Wasser löst. Beim Abdampfen der filtrirten Lösung bildet sich eine

Wasserglas.

glasartige Substanz, das Wasserglas (Kaliwasserglas), das sich an der Luft nicht verändert, weicher als Glas ist und in wässeriger Lösung angewendet wird, um Leinwand, Holz, Tapeten und andere leicht feuerfangende Gegenstände zu überziehen und vor dem Verbrennen zu schützen. Das Wasserglas bildet einen glasartigen Ueberzug und hindert als solcher den Luftzutritt; die damit überzogenen Substanzen können wohl verkohlen, aber nicht in Flamme ausbrechen. Neuerdings wendet man auch das Wasserglas zu andern technischen Zwecken an; so z. B. zur Herstellung künstlicher Steine, zum Fixiren von Wandgemälden in der Stereochromie. Ausserdem findet das Wasserglas auch mit verschiedenen Mineralfarben gemengt zum Anstreichen, als Kitt, als Verdickungs- und Befestigungsmittel der Farben in der Zeugdruckerei etc. Anwendung und ist eben so wie das Natronwasserglas durch die Mannigfaltigkeit seiner Anwendungen ein in industrieller Beziehung sehr wichtiger Körper geworden.

Verbindungen des Kaliums mit Chlor, Jod und Schwefel. Chlorkalium.

Die Verbindung des Chlors mit dem Kalium, das Chlorkalium, KCl, findet sich in geringer Menge in den Pflanzen, besonders den Seepflanzen (Tange), in dem Meerwasser, in dem Meerwasser, in vielen Mineralwässern und Salzquel-

len, in grosser Menge dagegen in den Stassfurter Mineralien Sylvin und Carnallit, es ist weiss, von pikantem bitterlichem Geschmack, krystallisirt in Würfeln, ist schmelzbar und bei hoher Temperatur flüchtig. Beim Auflösen in Wasser bewirkt es bedeutende Temperaturerniedrigung. Man kann es direct durch Auflösen von kohlensaurem Kalium mit Salzsäure erhalten, zuweilen aber erhält man es als Nebenproduct, z. B. bei der Verarbeitung des Seewassers, der Mutterlauge der Salinen, der Verarbeitung der Rübenschlempekohle und der Verarbeitung des Kelps.

Jodkalium. Das Jodkalium KJ krystallisirt in milchweissen Würfeln, die wasserfrei und von alkalischem Geschmacke sind; es schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur; es löst sich leicht in Wasser und wird, wenn vollkommen rein, an der Luft nicht feucht. Aus seiner wässerigen Lösung wird Jod ausgeschieden durch Ozon, Chlor, Untersalpetersäure, Eisenchlorid, Chromsäure, Ferridcyankalium, Kupferoxyd, worauf gewisse Methoden in der Titriranalyse zurückzuführen sind. Das Jodkalium findet in der Medicin als specifisches Mittel gegen den Kropf und ausserdem in vielen Krankheiten häufige Anwendung; auch in der Photographie wird es in grosser Menge consumirt. Man erhält es auf analoge Weise, wie das chlorsaure Kalium; man bringt Jod mit Kaliumhydroxyd zusammen; es bildet sich jodsaures Kalium und Jodkalium; denn:

$$(6 J_2 + 12 KOH = 10 KJ + 2 KJO_3 + 6 H_2O).$$

dampft man dieses Gemenge bis zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand bis zum Glühen, so wird das jodsaure Kalium zersetzt, es bleibt Jodkalium zurück. Die Zersetzung des jodsauren Kalium durch Glühen wird durch Zusatz von Kohle befördert. Bei der Darstellung dieses Präparates kann man nach der erwähnten Vorschrift auch durch Schwefelwasserstoffgas das jodsaure Kalium in Jodkalium umwandeln ($2 KJO_3 + 6 H_2S = 2 KJ + 6 H_2O + 6 S$), auch durch Digestion der Lösung mit Eisenhydroxydul, welches durch den Sauerstoff der Jodsäure in Eisenoxyduloxyd übergeht. Ausserdem stellt man das Jodkalium dar durch Zersetzen von Eisenjodür (besser Eisenjodür-Jodid) mit kohlensaurem Kalium ($FeJ_2 + K_2CO_3 = FeCO_3 + 2 KJ$) oder indem man Schwefelbarium mit Jod ($BaS + J_2 = S + BaJ_2$) und das entstandene Jodbarium durch schwefelsaures Kalium zersetzt ($BaJ_2 + K_2SO_4 = 2 KJ + BaSO_4$). Nach Liebig kann man Jodkalium darstellen durch Zersetzen von Jodphosphor mit Wasser, wobei sich Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure bilden

($PJ_5 + 4H_2O + 5JH + PH_3O_4$), Sättigen der beiden Säuren mit kohlensaurem Barium wobei phosphorsaures Barium unlöslich sich ausscheidet und Jodbarium in Lösung bleibt, welches durch schwefelsaures Kalium in Jodkalium übergeführt wird.

Bromkalium. Das Bromkalium, KBr krystallisirt eben so wie das Jodkalium, mit welchem es die meisten Eigenschaften und die Darstellung gemein hat, in weissen Würfeln. Es findet in der Medicin und in der Photographie Anwendung.

Schwefelkalium. Das Kalium verbindet sich mit dem Schwefel in vier verschiedenen Verhältnissen, nämlich wie 2 : 1; 2 : 2; 2 : 3 und 2 : 5. Diese Verbindungen haben das mit denen des Natriums und der Metalle der alkalischen Erden mit Schwefel gemein, dass sie sich in Wasser lösen und gegen Sulfosäuren als Sulfobasen verhalten, d. h. Sulfosalze bilden; solche in Wasser lösliche Schwefelmetalle nennt man Schwefellebern. Unter diesen Schwefellungsstufen des Kaliums seien nur erwähnt das Einfach-Schwefelkalium und das Fünffach-Schwefelkalium.

Schwefelleber oder Hepar.

Einfach-Schwefelkalium. Das Einfach-Schwefelkalium K_2S erscheint als rothe, im Bruche krystallinische Masse, die sehr verbrennlich ist und im erhitzten Zustande an der Luft zu schwefelsaurem Kalium verbrennt. Es ist in Wasser leicht löslich und an der Luft zerfliesslich. Man stellt diese Verbindung durch Reduction des schwefelsauren Kaliums mit Kohle in der Glühhitze dar ($K_2SO_4 + 4C = 4CO + K_2S$). In Lösung erhält man diese Verbindung, indem man eine gewisse Menge Kalilauge in zwei Theile theilt, den einen Theil mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den andern Theil der Lauge zusetzt. Hat man beim Glühen zu viel Kohle angewendet, so bleibt nach dem Glühen ein Theil derselben zurück, der mit dem Schwefelkalium eine schwarze Masse bildet, die sich an feuchter Luft von selbst entzündet. Körper, welche diese Eigenschaft zeigen, nennt man Pyrophore oder Selbstzünder.

Pyrophor.

Kaliumsulfhydrat. Leitet man Schwefelwasserstoffgas über kohlensaures Kalium oder in Kalilauge, so bildet sich Kaliumsulfhydrat KSH. Die Lösung desselben löst Schwefel unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff auf, wodurch sich dieselbe von der Lösung des Monosulfurets unterscheidet, welche Schwefel ohne Gasentwicklung löst.

Fünffachschwefelkalium. Das Fünffach-Schwefelkalium, Kaliumpentasulfuret, K_2S_5 ist die gewöhnliche Schwefelleber (*Hepar sulfuris, Kalium sulfuratum*). Es bildet eine leberfarbene Masse

von bitterem, alkalischem Geschmack, die sich in Wasser zu einer rothbraunen Flüssigkeit löst. Aus dieser Flüssigkeit wird durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung Schwefel in fein zertheilter Gestalt als Schwefelmilch gefällt ($K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + S_4 + SH_2$). Man erhält es mit schwefelsaurem Kalium verunreinigt, wenn man kohlensaures Kalium mit Schwefel zusammenschmilzt und bis zum schwachen Glühen erhitzt ($4K_2CO_3 + 16S = 3K_2S_5 + K_2SO_4 + 4CO_2$). Wendet man zum Zusammenschmelzen geringere Hitze an, so bildet sich kein schwefelsaures, sondern nur unterschwefligsaures Kalium ($3K_2CO_3 + 12S = K_2S_2O_3 + 2K_2S_5 + 3CO_2$). Man erhält das Fünffach-Schwefelkalium (neben unterschwefligsaurem Kalium) auch durch Kochen von Kalilauge mit überschüssigem Schwefel.

Die officinelle Verbindung, die häufig als äusserliches Mittel in der Medicin angewendet wird, ist ein Gemenge von Fünffach-Schwefelkalium, schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kalium.

Reagentien auf Kalium.

In Verbindungen wird dadurch das Kalium nachgewiesen, dass dasselbe vor dem Löthrohre auf dem Platindrahte die Flamme violett färbt, welche Färbung jedoch durch die gleichzeitige Gegenwart von Natron verdeckt wird. In diesem Falle betrachtet man die Flamme durch blaues Glas, wo die violette Farbe deutlich hervortritt. Das Spectrum dieser Flamme besteht aus zwei hellen Linien, eine im rothen, die andere im violetten Ende des Spectrums. In Lösungen entsteht durch Weinsäure, welche man im Ueberschusse zu der nicht sehr verdünnten Lösung setzt, durch Schütteln ein weisser krystallinischer Niederschlag, aus zweifach-weinsaurem Kalium oder *Cremor tartari* ($C_4H_5KO_6$) bestehend. Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung eines Kalisalzes einen gelben Niederschlag, der aus einer Verbindung von Platinchlorid mit Chlorkalium, dem Kaliumplatinchlorid ($PtCl_4$, $2KCl$) besteht, Caesion-, Thallion- und Rubidionsalze geben mit Platinchlorid ähnliche Niederschläge[1]), die

[1]) Da die genannten Platinverbindungen in analytischer Beziehung von besonderer Wichtigkeit sind, so ist die Kenntniss ihrer Löslichkeit in Wasser nöthig. 100 Th. Wasser lösen

	Kaliumsalz.	Rubidiumsalz.	Caesiumsalz.
bei 0°	0,74	0,184	0,024
„ 20°	1,12	0,141	0,079
„ 50°	2,17	1,203	0,177
„ 100°	5,18	0,634	0,377

Pikrinsäure erzeugt in Kalilösungen einen gelben Niederschlag von pikrinsaurem Kalium ($C_6H_2N_3KO_7$). Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselfluornatrium geben mit Kalisalzen einen weissen Niederschlag von Kieselfluorkalium.

Natrium (Na).

(Atomgewicht = 23; spec. Gewicht = 0,972.)

Natrium. Das Natrium findet sich nie frei, sondern nur in Verbindungen in der Natur vor. Es kommt mit Chlor verbunden als Chlornatrium fast in allen Mineralwässern vor und macht einen Hauptbestandtheil der festen Bestandtheile der Salzquellen und des Meerwassers aus. Mit Fluor verbunden findet es sich im Kryolith ($AlFl_3 + 3NaFl$) vor. Als Sauerstoffverbindung, als Natriumoxyd oder Natron kommt es vor in folgenden Silicaten: im Natronfeldspath oder Albit (10 Proc. Natron), im Analcim (14 Proc.), Sodalith (25 Proc.), Natrolith (16 Proc.); mit Salpetersäure verbunden findet sich das Natrium im Chilisalpeter, mit Borsäure im Borax, mit Schwefelsäure im Astrakanit, an Fluor gebunden im Kryolith, mit Kohlensäure in der natürlichen Soda und in der Asche der Strand- und Seepflanzen.

Vorkommen.

Eigenschaften des Natriums. Das Natrium ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem Kalium, es ist jedoch weniger weich und behält seinen metallischen Glanz auf der frischen Schnittfläche länger bei. Bei — 20° ist es hart, bei 0° dehnbar, bei 50° ist es weich, bei 95,6° C. (nach Bunsen) schmilzt es und verflüchtigt sich erst bei sehr hoher Temperatur. Von dem Kalium unterscheidet es sich durch folgende Eigenschaften. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt es dasselbe, der freiwerdende Wasserstoff entzündet sich aber nicht. Soll sich derselbe entzünden, so muss man das Natrium auf einer Stelle des Wassers festhalten oder in einer Schaale mit etwas Wasser besprengen oder auf feuchtes Fliesspapier legen, die Temperatur steigert sich dann bedeutend, der Wasserstoff entzündet sich und die Flamme desselben wird durch die zu gleicher Zeit mit verbrennenden Natriumdämpfe gelb gefärbt. Mit Kalium bildet es eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibende Legirung, mit Ammoniakgas erwärmt bildet es unter Freiwerden von Wasserstoffgas Natriumamid NaH_2N.

Die übrigen Eigenschaften und die Darstellungsart des Natriums sind dieselben, wie die des Kaliums; bei der Darstellung wendet

man entweder kohlensaures oder essigsaures Natron an. Seitdem das Natrium in grosser Menge in der Magnesium- und Aluminiumfabrikation verwendet wird, gewinnt man es durch Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Natrium mit Kreide und Kohle. Das Natrium wird weit leichter reducirt als das Kalium.

Sauerstoffverbindungen des Natriums.

Das Natrium bildet mit Sauerstoff dieselben Verbindungen wie das Kalium, es bildet ein Natriumoxyd, oder das Natron und ein Natriumsuperoxyd. Letzteres hat die Zusammensetzungsformel Na_2O_2.

Natriumoxyd oder Natron.

Das Natron, Natriumoxyd, oder Aetznatron Na_2O oder als Natriumhydroxyd $NaOH$, unterscheidet sich von dem Kali dadurch, dass es an der Luft anfänglich zwar Feuchtigkeit anzieht, dann aber nicht zerfliesst, sondern fest wird, nach und nach Kohlensäure absorbirt und effloreścirt. Ausserdem gleicht es in den meisten Eigenschaften dem Kali, ist aber feuerbeständiger. Mit dem Wasser geht es eine krystallinische Verbindung ein. Das Aetznatron wird auf dieselbe Weise wie das Aetzkali durch Zersetzen des kohlensauren Natriums mit Calciumhydroxyd dargestellt ($Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2 NaOH + CaCO_3$) oder auch als Nebenproduct bei der Sodagewinnung aus Kochsalz, sowie durch Glühen von salpetersaurem Natrium mit metallischem Kupfer oder mit Braunstein erhalten. Durch Fällen von schwefelsaurem Natrium mit Bariumhydroxyd kann man es gleichfalls erhalten ($Na_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2 NaOH$).

Aetznatronlauge und Natronsalze.

Die Auflösung des Natronhydrates bildet die Aetznatronlauge. (Eine Lauge, welche 36,8 Proc. Natron enthält, hat ein spec. Gewicht von 1,50 und siedet bei 130°.) Das Natron dient in seiner Lösung zum Fällen gewisser Metalloxyde, in der Farbenfabrikation, in der Bleicherei, so wie zur Seifenbereitung.

Kohlensaures Natrium.

Das kohlensaure Natrium Na_2CO_3 findet sich in der Natur in einigen Seen und Mineralquellen, in denen es durch Zersetzen des Chlornatriums (Kochsalzes) durch kohlensaures Calcium entstanden zu sein scheint. Ausserdem entsteht es durch Verbrennen der am Meeresstrande oder in dem Meere selbst wachsenden Pflanzen, wie z. B. gewisser Fucusarten, so wie der Gattungen *Salsola*, *Atriplex*, *Salicornia* u. s. w. Diese Pflanzen absorbiren das zu ihrer Vegetation nothwendige Natron aus dem Chlornatrium des Meerwassers; durch Verbrennen der Pflanzen werden die pflanzensauren Natronsalze zerstört und es bleibt kohlensaures Natrium in der Asche zurück. Diese Asche, welche als salzartige, halbge-

schmolzene, grauweise Masse erscheint, führt den Namen Rohsoda. Dieselbe ist äusserst unrein und enthält ausser kohlensaurem Natrium, dessen Menge von 3 — 30 Proc. variirt, schwefelsaures Natrium, Schwefelnatrium, Kochsalz, Jodnatrium, kohlensaures Calcium, Eisenoxyd, Kieselerde und etwas Kohle. Die besten Sorten der natürlichen rohen Soda sind die von Alicante in Spanien, welche Barilla, und die aus dem südlichen Frankreich, welche Blanquette heisst, und endlich der in Frankreich durch Verbrennung von Salicornia gewonnene Salicor. Die Varecsoda in der Normandie aus *Fucus vesiculosus* und der Kelp in Schottland aus verschiedenen Tangen dargestellt, enthalten nur wenig kohlensaures Natrium, dagegen Jod und Chlorkalium. Durch Behandeln der Rohsoda mit Wasser kann man ein krystallisirtes Salz, das Sodasalz erhalten, welches aus kohlensaurem Natrium mit den in der Soda enthaltenen löslichen Bestandtheilen verunreinigt, besteht.

Sodasalz.

Künstliche Soda.

Ein anderes Verfahren, Soda zu erhalten, das jetzt allgemein angewendet wird und die Anwendung der aus den Strandpflanzen erhaltenen natürlichen Soda vollständig verdrängt hat, ist das von Leblanc im Jahre 1790 eingeführte. Es beruht auf der Umsetzung des Kochsalzes in kohlensaures Natrium. Zu diesem Zwecke verwandelt man das Kochsalz durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natrium (Glaubersalz).

Der Vorgang hierbei ist folgender:

$$\alpha)\ 2\,NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + NaCl + HCl;$$

$$\beta)\ NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl.$$

Die hierbei entweichende Salzsäure wird entweder in Wasser aufgefangen und als rohe Salzsäure verwerthet oder mit Mangansuperoxyd behufs der Chlorkalkbereitung zersetzt.

Um das schwefelsaure Natrium in kohlensaures umzusetzen, wird dasselbe mit kohlensaurem Calcium (Kalkstein, Kreide) und Kohle (Abfall von Steinkohlen) innig gemengt und das Gemisch — man verwendet gegenwärtig ein Gemisch von 100 Th. Glaubersalz, 100 Th. Kreide und 75 Th. Steinkohle — in einem Flammenofen geglüht, bis die Masse teigig geworden ist. Die erkaltete Masse stellt die Rohsoda vor. Der Vorgang hierbei ist folgender. Indem die Kohle auf das Glaubersalz einwirkt, bildet sich Kohlensäuregas, das gasförmig entweicht, während Schwefelnatrium zurückbleibt ($Na_2SO_4 + 2\,C = 2\,CO_2 + Na_2S$). Das zurückbleibende Schwefelnatrium setzt sich aber mit dem vorhandenen kohlensauren Kalk so um, dass sich Schwefelcalcium und kohlensaures Natrium bilden

($Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$). Diese Rohsoda ist grau und schlackenartig, sie wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung bis zu einem gewissen Grade abgedampft, beim Erkalten scheidet sich krystallisirtes kohlensaures Natrium ($Na_2CO_3 + 10 H_2O$) aus, die übrigen gelösten fremdartigen Bestandtheile bleiben meistens in der Mutterlauge. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man das Salz rein. Dieses Salz krystallisirt in grossen farblosen monoklinoëdrischen Krystallen mit 62,9 Proc. Wassergehalt, lässt sich in Wasser leicht lösen und aus der concentrirten Lösung beim Abdampfen mit 18 Proc. Wasser sich abscheiden. An der Luft verliert es das Wasser und bildet dann das trockne oder zerfallene kohlensaure Natrium. Beim Erhitzen entweicht das Wasser sofort und es bleibt die calcinirte Soda zurück. Die nach dem Auslaugen der Soda verbleibenden Rückstände (Sodarückstände) werden in neuerer Zeit auf Schwefel verarbeitet.

Krystallisirtes kohlensaures Natrium.

Eigenschaften.

Anwendung der Soda und des krystallisirten kohlensauren Natrium.

Die calcinirte Soda dient in der Seifenfabrikation, in der Bleicherei und in der Glasfabrikation, das krystallisirte Salz zu demselben Gebrauche, sowie in der Medicin, zur Darstellung chemischer Präparate und in der Färberei.

Soda aus Kryolith.

Seit einigen Jahren stellt man auch Soda aus Kryolith ($AlFl_3$, $3 NaFl$) dar. Indem man nämlich dieses Mineral mit Kalk in der Hitze behandelt, bildet sich unlösliches Fluorcalcium und lösliches Natrium-Aluminat ($Al(ONa)_3$), welches durch Kohlensäuregas in Thonerdehydrat (Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$) und in kohlensaures Natrium zerlegt wird. Auch bei der Fabrikation von Kaliumsalpeter aus Natriumsalpeter durch kohlensaures Kalium erhält man kohlensaures Natrium als Nebenproduct ($2 NaNO_3 + K_2CO_3 = 2 KNO_3 + Na_2CO_3$).

Soda aus Natronsalpeter.

Anderthalbkohlensaures Natrium.

An mehreren Orten der Erdoberfläche findet sich kohlensaures Natrium in der Natur vor, welches anderthalb kohlensaures Natrium $Na_2CO_3 + 2(NaHCO_3) + 2 H_2O$ genannt wird. Es findet sich z. B. in grosser Menge in der Provinz Sukena in der Berberei, wo es die Oberfläche der Erde überzieht und von den Eingeborenen Trona genannt wird. Aufgelöst findet es sich in Seen in Fezzan und in Egypten. In Südamerika kommt es in einem See bei Merida in Columbien vor, die Indianer gewinnen es aus dem Wasser desselben durch Abdampfen und Umkrystallisiren. Sie nennen es Urao und wenden es zur Bereitung des Mo an, der aus einem Gemisch von

Trona.

Urao.

Urao und Tabakextract besteht und zur Absonderung reichlichen Speichels von den Indianern in den Mund genommen wird.

Zweifach-kohlensaures Natrium.

Das zweifach-kohlensaure Natrium (Natrium-Bicarbonat) $NaHCO_3$ krystallisirt in weissen Tafeln, löst sich in Wasser und ist von alkalischem Geschmacke. Beim Erwärmen des trocknen Salzes und beim Kochen seiner Lösung geht es unter Abgabe von Kohlensäure in neutrales kohlensaures Natrium über. Man erhält dieses Salz, wenn man über gewöhnliches krystallirtes kohlensaures Natrium oder durch eine Lösung desselben Kohlensäuregas leitet. Es wird angewendet zur Darstellung des reinen einfach-kohlensauren Natrons, so wie in der Medicin und zur Fabrikation künstlicher Mineralwässer (vergl. Seite 74). Es macht auch

Brausepulver.

einen Bestandtheil des sogenannten Brausepulvers aus, welches man aus 5 Th. gepulvertem kohlensauren Natrium und 4 Th. gepulverter Weinsäure (*acidum tartaricum*) darstellt. In dem Augenblick, in welchem dieses Pulver mit Wasser in Berührung kommt, verbindet sich die Weinsäure mit dem Natrium zu weinsaurem Natrium und die Kohlensäure entweicht unter heftigem Aufbrausen.

Schwefelsaures Natrium oder Glaubersalz.

Das schwefelsaure Natrium, Glaubersalz oder schlechtweg Sulfat genannt, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, kommt wasserfrei als Thenardit, mit schwefelsaurem Magnesium als Astrakanit vor und findet sich häufig in Mineralwässern und Salzquellen zu gleicher Zeit mit Kochsalz, Bittersalz und Gyps. Auch im Meerwasser kommt es in kleiner Menge vor. Es krystallisirt in langen monoklinoëdrischen Säulen, ist von bitterem Geschmack, schmilzt in der Hitze und löst sich leicht in Wasser. Es findet hierbei das Eigenthümliche statt, dass die Löslichkeit des Salzes in Wasser bis zu der Temperatur $+ 33^0$ zunimmt, von da ab sich aber wieder verringert. Das Glaubersalz enthält 56 Proc. Krystallwasser, welches an der Luft oder in der Wärme verdunstet, indem das Salz efflorescirt. Man erhält das Glaubersalz theils aus den Quellen, die dasselbe enthalten, wenn man die von dem ausgeschiedenen Kochsalz zurückbleibenden Mutterlaugen im Winter einer niederen Temperatur aussetzt, wobei das Glaubersalz herauskrystallisirt, oder wie schon bei der Sodafabrikation erwähnt wurde, wenn man Kochsalz mit Schwefelsäure behandelt, es entweicht Salzsäure und Glaubersalz bleibt zurück. Das Glaubersalz wird theils im krystallisirten Zustande, theils wasserfrei (calcinirt) angewendet, es dient in der Medicin und wird ausserdem in grosser Menge zur Fabrikation der Soda des

Ultramarins und des Glases gebraucht. Das zweifach-schwefelsaure Natrium (Natriumbisulfat) $NaHSO_4 + 2H_2O$ erscheint in Krystallen, die sich beim Auflösen von einfach-schwefelsaurem Natrium in Schwefelsäurehydrat und Abdampfen der Lösung bilden, ferner als Rückstand bei der Darstellung der Salpetersäure aus Natronsalpeter bleiben. Beim Erhitzen der getrockneten Krystalle geht concentrirte Schwefelsäure über.

Salpetersaures Natrium oder Chilisalpeter.

Das salpetersaure Natrium, der Chilisalpeter, Würfelsalpeter oder kubische Salpeter $NaNO_3$ findet sich in der Natur in ungeheuren Massen in der Provinz Atakama in Peru. Es bildet dort Lager von nicht gleicher Mächtigkeit in einer Erstreckung von mehr als dreissig Meilen unter einer Schicht von Thon. Das Salz, welches jetzt im Handel vorkommt, ist ausschliesslich aus jener Gegend. Das natürliche Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt; es krystallisirt in wasserfreien, weissen, stumpfen Rhomboëdern, die sich leicht in Wasser lösen, und kühlend bitterlich schmecken. Uebrigens hat dieses Salz die meisten Eigenschaften mit dem Salpeter gemein. Man wendet es an zur Fabrikation der Salpetersäure, des Salpeters (indem man den Chilisalpeter mittelst Chlorkalium oder Potasche zersetzt), aber nicht zur Darstellung des Schiesspulvers, da das mit Chilisalpeter bereitete Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht und sich weniger leicht entzündet. — Die Mutterlauge vom Raffiniren des Chilisalpeters wird ihres Jodgehaltes wegen auf Jod verarbeitet.

Borsaures Natrium oder Borax.

Der Borax oder das zweifach-borsaure Natrium $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, findet sich schon fertig gebildet in einigen Seen Tibets und Californien; der durch Krystallisation aus diesen Wässern erhaltene führt den Namen Tinkal oder Pounxa. Der reine Borax krystallisirt in farblosen, monoklinoëdrischen Säulen, verwittert an der Oberfläche, löst sich in Wasser und ist von süsslich alkalischem Geschmacke. Beim Erhitzen verliert er sein Krystallwasser und bläht sich dabei bedeutend auf; es bleibt nach dem Austreiben des Krystallwassers eine weissschwammige Masse, der sogenannte gebrannte Borax zurück. In der Glühhitze schmilzt der Borax zu einem farblosen Glase (Boraxglas), das nach und nach aus der Luft Feuchtigkeit an sich zieht und matt wird. — Man erhält den Borax durch Reinigen des Tinkals, durch Auflösen desselben in Wasser und Behandeln mit Kalk, wodurch eine fettartige Substanz entfernt wird und darauf folgendes Filtriren und Abdampfen der Lösung; oder in grösserer Menge durch Sättigen von kohlensaurem

Natrium mit natürlich vorkommender Borsäure, oder zuweilen auch durch Destilliren von wasserfreiem schwefelsaurem Natrium mit Borsäure, wobei rauchende Schwefelsäure übergeht. Dampft man eine Lösung von Borax ein und erhält dieselbe bei einer Temperatur von 60—70°, so krystallisirt der Borax in Oktaëdern heraus, die nicht verwittern und nur 5 Moleküle Wasser enthalten; er führt im Handel den Namen oktaëdrischer Borax $Na_2B_4O_7 + 5 H_2O$. Der Borax findet in den chemischen Laboratorien und den Künsten und Gewerben häufig Anwendung. Er dient wie schon bei dem Löthrohr (Seite 181) angegeben wurde, als Mittel, um durch die verschiedene Färbung der Boraxperle gewisse Metalloxyde zu erkennen; er wird ferner als flussbeförderndes Mittel in der Glas- und Porcellanfabrikation und zum Löthen angewendet. Seine Anwendung zum Löthen beruht darauf, dass der Borax die auf der Oberfläche befindlichen Metalloxyde löst, wirkliche Metallflächen erzeugt und sie vor der Oxydation an der Luft schützt, da bekanntlich nur oxydfreie Metalle fest an einander haften können.

Oktaëdrischer Borax.

Unterschwefligsaures Natrium.

Das unterschwefligsaure Natrium (Natrium-Dithionit, Natrium-Hyposulfit), $Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$ ist schon bei der unterschwefligen Säure (Seite 84) besprochen worden.

Phosphorsaures Natrium.

Das einzige wichtige Natronsalz der Phosphorsäure ist das der dreibasischen Säure als phosphorsaures Natrium ($Na_2HPO_4 + 12 H_2O$). Dieses Salz krystallisirt in farblosen monoklinoëdrischen Säulen, die sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung reagirt und schmeckt alkalisch. Beim Erhitzen verliert es anfänglich das Krystallwasser, bei starkem Glühen auch das basische Wasser und geht dadurch in pyro- oder paraphosphorsaures Natrium ($Na_4P_2O_7$) über. Man stellt es durch Sättigen von kohlensaurem Natrium mit gewöhnlicher Phosphorsäure oder auch durch Zersetzen von saurem phosphorsaurem Calcium (durch Zersetzen der Knochenerde mit Schwefelsäure erhalten) mit kohlensaurem Natrium dar. Das phosphorsaure Natrium wird in der Medicin und technischen Chemie angewendet. Fällt man eine Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein gelber Niederschlag von phosphorsaurem Silber. Verdampft man die Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrium mit Natriumhydroxyd, so krystallisirt neutrales phosphorsaures Natrium $Na_3PO_4 + 12 H_2O$. Versetzt man eine Lösung von phosphorsaurem Natrium mit Phosphorsäure, so erhält man beim Abdampfen ein sauer reagirendes Salz in rhombischen Krystallen von der Formel $NaH_2PO_4 + H_2O$.

Kieselsaures Natrium.

Anstatt des kohlensauren Kalium kann man auch zur Darstellung des Wasserglases kohlensaures Natrium oder Soda verwenden, man erhält dann das Natronwasserglas, das die meisten Eigenschaften mit dem Wasserglase aus Potasche bereitet, gemein hat und gegenwärtig ausgedehnte Anwendung findet. Man stellt es auch dar durch Lösen von Kieselerde in Natronlauge oder durch Erhitzen eines Gemenges von Kieselerde, schwefelsaurem Natrium und Kohle und Auskochen der geschmolzenen Masse.

Das Glas.

Das Glas gehört ebenfalls zu den kieselsauren Salzen und ist ein durch Schmelzen erhaltenes amorphes Gemenge verschiedener kieselsauren Salze, in welchem gewöhnlich kieselsaures Alkali und kieselsaures Calcium die Hauptbestandtheile ausmachen. Nachdem die Materialien (der Glassatz) in dem geeigneten Verhältnisse gemischt worden sind, setzt man zu dem Glassatze noch eine Substanz, welche in der Glühhitze Sauerstoff entwickelt und dadurch das Glas theils durch Verbrennen vorhandener organischer Substanzen, theils durch Oxydation gefärbter Oxyde, so dass diese in ungefärbte übergehen, reinigt. Solche Substanzen sind der Salpeter zur Entfärbung kohlehaltiger Gläser, das Mangansuperoxyd [1]) und die arsenige Säure zum Entfärben eisenoxydulhaltiger. Oft wendet man auch, wenn bleihaltiges Glas dargestellt werden soll, die Mennige an, welche in der Hitze ebenfalls Sauerstoff abgiebt.

Zur Darstellung des weissen Glases verwendet man weissen, möglichst eisenfreien Sand oder Quarz, gereinigte Potasche, Kreide oder Kalk, welche Masse gewöhnlich durch Salpeter entfärbt wird. Eine ähnliche Zusammensetzung hat das englische Kronglas, nur dass man zu dessen Darstellung nicht Potasche, sondern Soda verwendet. Solche Natrongläser stellt man auch häufig durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Glaubersalz, Sand, Kalk und Kohlenpulver dar. Beim Schmelzen entzieht die Kohle dem Glaubersalz einen Theil des Sauerstoffs und verwandelt dasselbe in schwefligsaures Natrium; die schweflige Säure wird durch die Kieselsäure (Sand) ausgetrieben und es bleibt kieselsaures Natrium zurück. Um natronhaltige Gläser darzustellen, setzt man zu dem kalihaltigen Glase, das vermittelst Potasche dargestellt worden war, Kochsalz; indem das Natron desselben das Kali in der Glasmasse vertritt, bildet

[1]) Eisenoxydulhaltiges Glas ist grünlich gefärbt und wird durch Zusatz von Braunstein, der für sich Glas violett färbt, entfärbt, da Grün und Violett als Complementärfarben sich zu Weiss ergänzen.

sich Natronglas; das Kalium verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorkalium, das sich auf der Oberfläche der Masse als sogenannte Glasgalle ausscheidet. Das grüne oder Bouteillenglas wird aus Sand, Holzasche, den Rückständen von der Bereitung der Seifensiederlauge, ordinären Sodasorten, Kalkstein, Schlacken u. s. w. dargestellt. Die grüne oder gelbe Farbe desselben rührt von Metalloxyden, namentlich von Eisenoxydul und Eisenoxyd her. Das Bleiglas unterscheidet sich von den übrigen durch sein hohes specifisches Gewicht, es beträgt 3,0 bis 5,0. Man unterscheidet Krystallglas und Flintglas; früher verstand man unter der Benennung Krystallglas jedes farblose Glas, es mochte nun Kali-, Natron- oder Bleiglas sein. Jetzt bezeichnet man darunter nur ein Bleiglas, das zu Luxusgegenständen angewendet wird, während man das vorzugsweise zu optischen Linsen dienende Flintglas nennt. Das reinste Bleiglas ist der sogenannte Strass oder *Pierre de Strass*, ein völlig klares, leicht schmelzbares Glas, dessen Grundmasse durchsichtig ist, durch verschiedene Metalloxyde gefärbt wird, und die künstlichen Edelsteine bildet.

Die Grundmasse der farbigen Gläser besteht entweder aus weissem, oder aus grünem ordinärem Glase, zu dem man Metalloxyde gesetzt hat. Roth erzeugt man durch Goldpurpur (eine Verbindung von Gold mit Zinn), Kupferoxydul und Eisenoxyd. Das Kupferoxydul wird zur Darstellung einer Glasmasse angewendet, die zum Ueberziehen weisser Glässer, als sogenanntes Ueberfangglas dient. Blau erhält man durch Kobaltoxydul. Violett durch Manganoxyd, welches durch Glühen von Mangansuperoxyd mit Salpeter sich bildet. Grün durch Kupferoxyd und Chromoxyd. Gelb durch Chlorsilber und Antimonoxyd. Zeisiggrün durch Uranoxyd. Schwarz durch Mangansuperoxyd, Kobaltoxydul und Eisenoxyd. Weiss und undurchsichtig durch Zinnoxyd und michweiss-opalisirend durch Knochenerde oder schwefelsaures Barium, durch Kryolith und durch Flussspath.

Die Beschreibung der Verarbeitung des Glases gehört der Technologie an.

Verbindungen des Natriums mit Chlor, Jod und Schwefel. Chlornatrium oder Kochsalz.

Die Verbindungen des Natriums mit Chlor, Jod und Schwefel sind denen des Kaliums in Bezug auf die Zusammensetzung und die meisten ihrer Eigenschaften durchaus ähnlich, so dass das von ihnen Gesagte auch hier gilt. Es sei daher hier nur speciell erwähnt die Verbin-

dung des Natriums mit dem Chlor, das Chlornatrium oder Kochsalz NaCl.

Vorkommen des Chlornatriums. Das Kochsalz findet sich in der Natur in grosser Menge als Steinsalz in mächtigen Lagern, ferner als Martinsit ($MgO, SO_3 + 10\,NaCl$), dann aufgelöst in Meerwasser (3,2 bis 3,8 Proc.), in den Salzquellen und in kleiner Menge fast in allen Mineralwässern. Ausserdem kommt es in vielen Pflanzen vor.

Eigenschaften des Chlornatriums. Das Kochsalz krystallisirt in weissen, luftbeständigen Würfeln, oder in einer Form, die sich auf den Würfel zurückführen lässt, löst sich in gleicher Menge in kaltem und siedendem Wasser (100 Th. Wasser lösen 35,91 Th. Kochsalz) und etwas auch in Alkohol, kein chemisch gebundenes (Krystallwasser), aber etwas mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten, weshalb sie beim Erhitzen verknistern, indem dieses Wasser frei wird und die Krystalle zersprengt. Beim Auflösen in Wasser erzeugt es bedeutende Temperaturerniedrigung. Es lässt sich schmelzen und bei hoher Temperatur verflüchtigen. Das Steinsalz unterscheidet sich dadurch von dem gewöhnlichen Kochsalz, dass es grosse, fast durchsichtige, öfters röthlich gefärbte Stücke bildet, die beim Erhitzen nicht verknistern. Man glaubt desshalb, dass das Steinsalz auf feurigem Wege entstanden sei.

Gewinnung des Chlornatriums. Das Kochsalz kommt häufig als Steinsalz in hinlänglicher Reinheit vor, um sogleich benutzt werden zu können; ist es durch Eisenoxyd, Thon u dergl. verunreinigt, so wird es von denselben durch Auflösen und Abdampfen befreit. Die Darstellung des Kochsalzes aus den Salzquellen beruht darauf, dass man die Soole, welche in hinreichender Menge Kochsalz (ungefähr 18—20 Proc.) enthält (siedewürdig ist), sogleich abdampft oder sie dadurch concentrirt, dass man dieselbe gradirt. Zu diesem Zwecke hebt man die Soole mittelst Saugpumpen auf die sogenannten Gradirhäuser, lange mit Dornenwänden versehene Häuser, von welchen sie als feiner Regen durch Dornen herabfliesst und durch die Luft und die vergrösserte Oberfläche, welche sie durch die Dornen erhält, einen grossen Theil ihres Wassers verliert. Ausserdem setzt sich an den Dornen der in den Salzquellen stets enthaltene Gyps als sogenannter Dornenstein ab. Das Gradiren ist demnach ein Abdampfungs- und ein Reinigungsprocess. Die nach Umständen ein- oder mehremal gradirte Soole wird bis zu einem gewissen Grade abgedampft, bei welchem das Kochsalz sich ausscheidet und von der Flüssigkeit getrennt wird. In der Mutterlauge bleibt Kochsalz mit Chlormag-

nesium, Chlorkalium, Bittersalz, häufig auch Thallium-, Caesion-, Rubidion- und Lithionverbindungen gemengt, sie wird entweder abgedampft und als gelbes Salz oder Viehsalz benutzt oder zur Darstellung von Glaubersalz, Bittersalz, Bitterwasser, Chlorkalium u. dgl. angewendet. — Aus dem Meerwasser wird an den Küsten Frankreichs, Spaniens, Portugals und anderer südlicher Länder Seesalz gewonnen. Zu diesem Zwecke leitet man das Meerwasser in viele, flache Bassins, in welchen das Wasser durch die Sonnenwärme verdunstet und das Salz zurücklässt. In kalten Ländern stellt man das Salz aus dem Meerwasser durch Gefrieren desselben dar; da gewöhnliches Wasser früher als Salzwasser gefriert, so erhält man anfänglich Eis, was kaum Spuren von Salz enthält, das zurückbleibende Wasser ist daher sehr salzhaltig und setzt bei geringerm Abdampfen schnell Kochsalz ab.

Anwendung des Chlornatriums.

Das Kochsalz dient in der Haushaltung als Nahrungs- und Conservationsmittel. Man wendet es ferner an zur Darstellung der Soda, der Salzsäure, des Chlors, des Salmiaks, in der Weiss- und Rothgerberei, bei der Aluminiumfabrikation, in der Metallurgie des Silbers, zur Erzeugung von Glasuren, in der Seifensiederei u. s. w.

Reagentien auf Natrium.

Das Natrium lässt sich in Verbindungen leicht dadurch nachweisen, dass es vor dem Löthrohre die Flamme des Alkohols oder des lichtlosen Gases intensiv gelb färbt. Das Spectrum dieser gelben Flamme leuchtet aus einer einzigen gelben Linie. Die gelbe Färbung verdeckt leicht andere Farben der Flamme und macht sich neben letzterer noch dadurch bemerklich, dass ein rother Krystall von zweifach-chromsaurem Kalium in ihr farblos und durchsichtig erscheint. Betrachtet man die gelbe Natriumflamme durch ein blaues Glas, so ist dieselbe nicht mehr wahrzunehmen, weil die gelbe Farbe durch das Glas verschluckt wird. Ist zugleich Kali in der Flamme, so sieht man durch das blaue Glas die violette Flammenfärbung. In Lösungen entsteht durch Weinsäure und Platinchlorid kein Niederschlag (Unterschied vom Kali), wohl aber aus neutralen Lösungen durch eine Lösung von metantimonsaurem Kalium, indem sich ein weisser Niederschlag von metantimonsaurem Natrium erzeugt. In nicht zu verdünnten Lösungen von Natronsalzen giebt Kieselfluorwasserstoffsäure einen weissen Niederschlag von Kieselfluornatrium; Oxalsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag von zweifach oxalsaurem Natrium.

Alkalimetrie.

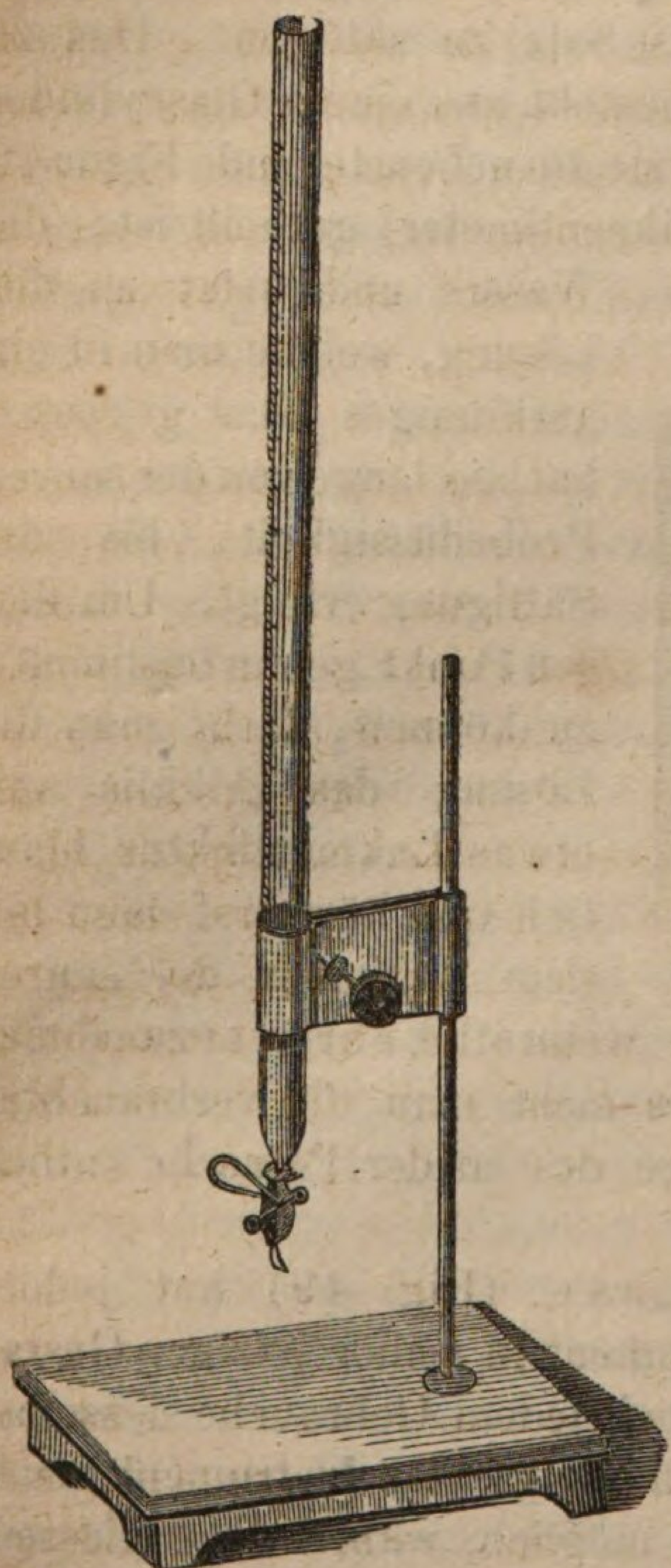
Alkalimetrie. Das im Handel vorkommende kohlensaure Kalium (Potasche) oder kohlensaure Natrium (Soda) enthält viele Unreinigkeiten. Bei dem ungemeinen Verbrauche dieser Körper ist es deshalb von grosser Wichtigkeit, den Gehalt derselben an kohlensaurem Kalium (K_2CO_3) und kohlensaurem Natrium (Na_2CO_3) kennen zu lernen. Das ältere von Descroizilles angegebene und von Gay-Lussac verbesserte Verfahren (die Titrirmethode) besteht darin, dass man prüft, wie viel Schwefelsäure erforderlich ist, um mit dem zu prüfenden Salze, der Potasche oder der Soda, ein neutrales schwefelsaures Salz zu bilden, da man die Menge der Schwefelsäure kennt, die erforderlich ist, um einem gewissen Quantum kohlensauren Alkalis die Kohlensäure zu entziehen und das Salz zu sättigen. Das zu diesem Versuche dienende Instrument besteht aus einem Glascylinder (Bürette) von einer der Formen, wie sie die nebenstehende Figur 46 zeigt, der in 100 gleiche Theile (Kubikcentimeter) getheilt ist; die Scala zählt von oben nach unten. Man füllt den Cylinder mit verdünnter Schwefelsäure, die genau aus 1 Th. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewichte und 9 Theilen Wasser besteht, bis zum Punkte 0 an. Darauf wägt man 4,807 Gr. der zu untersuchenden Potasche oder 2,185 Gr. Soda ab, löst diese Menge in siedendem Wasser und setzt zu der Lösung, welche man in ein geräumiges Glas gegossen hat, so lange von der sauren Probeflüssigkeit, bis die Sättigung erfolgt. Um diesen Punkt genau bestimmen zu können, färbt man die Lösung des Alkalis mit etwas Lakmustinktur bläulich und hört erst dann mit dem Zugiessen der sauren Flüssigkeit auf, wann die Lösung eine weinrothe Farbe anzunehmen beginnt. An der Theilung des Glases sieht man die verbrauchten Grade und berechnet daraus die Menge des in der Potasche enthaltenen kohlensauren Kalium.

Fig. 46.



Die Bürette von Gay-Lussac (Fig. 49) hat jedoch mehrere Fehler, welche von dem Instrument in seiner jetzigen Gestalt unzertrennbar sind, und welche sich bei jedem Gebrauche desselben fühlbar machen. Vor Allem ist es schwierig, das Instrument genau bis an 0 zu füllen; es ist ferner nicht möglich, während des Giessens die Quantität der verbrauchten Flüssigkeit abzulesen u. s. w. Diese

Uebelstände beseitigt Mohr nun durch eine Bürette, welche eben so bequem in der Handhabung, als leicht anzufertigen ist. Fig. 47 zeigt diese Bürette (Quetschhahnbürette) in ihrer Aufstellung. Auf einer Platte von Holz oder besser von Porcellan befindet sich eine eiserne Stange, welche die Bürette trägt, auf der die Theilung in ganze, halbe, fünftel oder zehntel Kubikcentimeter angebracht ist. An das untere etwas ausgezogene Ende der Bürette ist eine vulkanisirte Kautschukröhre fest angebunden, und in ihr unteres Ende ein kleines ausgezogenes Glasröhrchen fest eingesteckt. Der mittlere Theil dieser kleinen, etwa 25 Millimeter langen Kautschukröhre, wird durch den Quetschhahn geschlossen, eine Klammer aus


Fig. 48.

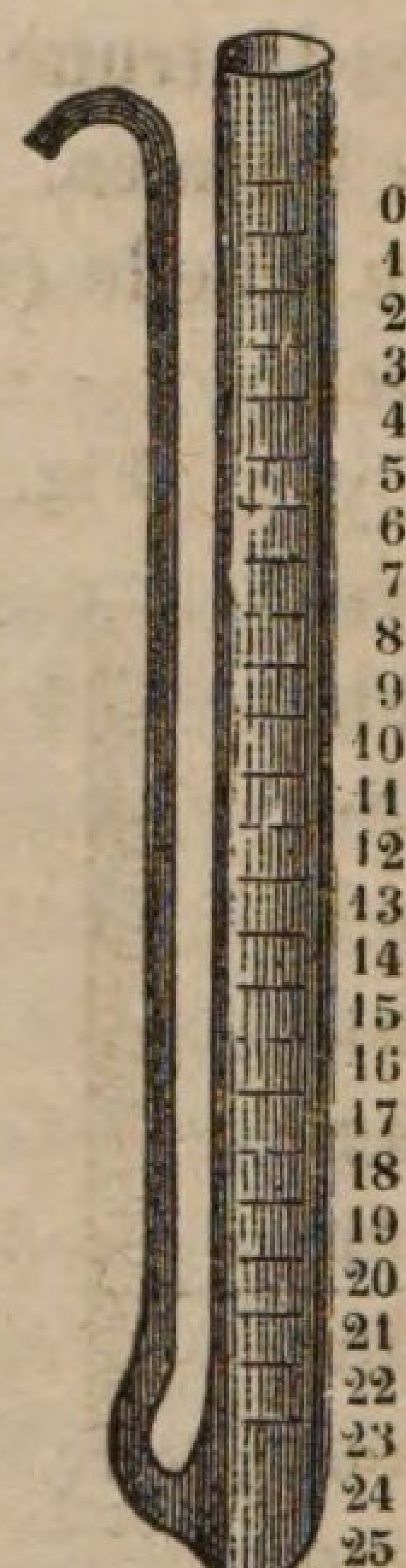
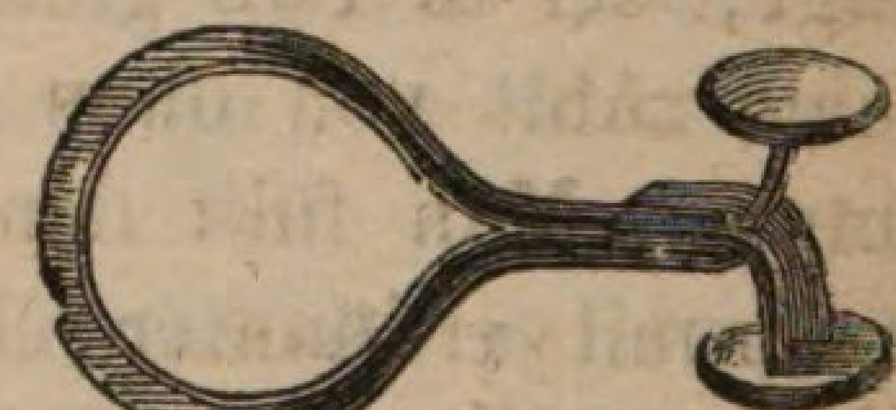
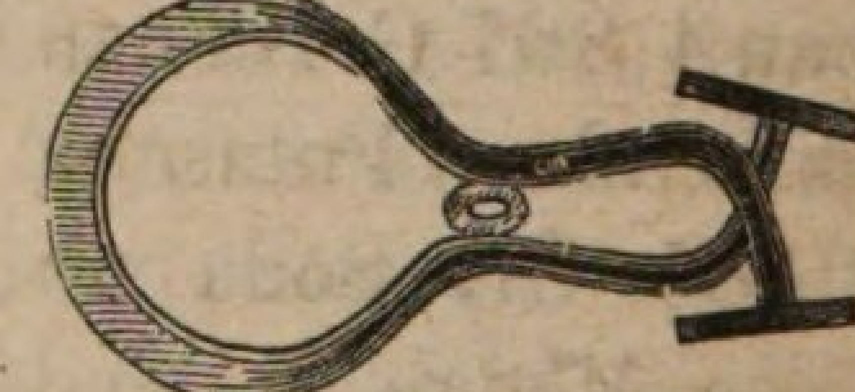


Fig. 47.


Fig. 49.


Fig. 50.

Messingdraht, deren Enden nach den entgegengesetzten Seiten unter rechten Winkeln umgebogen und mit Druckplättchen versehen sind, so dass sich die Klammer durch einen Druck auf diese Enden öffnet und nach Willkür einen Tropfen oder einen ganzen Strahl hindurchlässt. Fig. 49 zeigt den geschlossenen und Fig. 50 den geöffneten Quetschhahn.

Die Mohr'sche Bürette lässt sich für Probeflüssigkeiten anwenden mit Ausnahme des übermangansauren Kalium, welches durch das Kautschuk des Rohrs am Quetschhahn zersetzt wird.

Alkalimetrie nach Mohr. Die bei alkalimetrischen Bestimmungen bis jetzt als Probesäure gebräuchliche Schwefelsäure ersetzt Mohr durch die krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4$, 2 H_2O; 1 Molekül = 126; $^1/_2$ Molek. = 63), die sich zu diesem Zwecke dadurch empfiehlt, 1) dass sie stark sauer ist und der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Lakmus nicht nachsteht; 2) dass sie im trocknen Zustande unverändert bleibt, nicht zerfliesst und nicht verwittert und desshalb auf der Wage in beliebiger Menge mit grosser Genauigkeit ausgewogen werden kann: 3) dass ihre Lösung beim Aufbewahren sich nicht zersetzt und nicht wie die Lösung der Weinsäure und Citronsäure schimmelt; 4) dass sie in heissen und kochenden Flüssigkeiten nicht flüchtig ist. 63 Gr. der Säure werden in Wasser gelöst, so dass die Lösung genau 1 Liter beträgt. Dieser sauren Flüssigkeit entspricht eine zweite, alkalische, welche aus einer Auflösung von möglichst kohlensäurefreiem Aetznatron besteht. Sie ist so titrirt, dass beim Vermischen derselben mit einem gleichen Volumen der Probeoxalsäure der letzte Tropfen Natron die Farbe der zugesetzten Lakmustinktur aus Roth in Blau überführt, was jedesmal durch einen einzigen Tropfen gelingt, wenn die Lösung kohlensäurefrei ist. Damit das Probenatron beim Aufbewahren keine Kohlensäure anziehen kann, verschliesst Mohr die Flasche mit einem Kork, durch welchen ein Glasrohr von der Form eines Chlorcalciumrohres geht, in welchem sich jedoch ein fein geriebenes Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk befindet. Die innere Luft kann sich so mit der äusseren ins Gleichgewicht setzen, ohne das Kohlensäure eintritt.

Zu einer alkalimetrischen Probe wiegt Mohr von dem geglühten und wasserfreien Alkali $^1/_{10}$ At. (= $^1/_{20}$ Molek.) in Grammen ab, mithin

6,911 Gr. Potasche
und 5,32 „ Soda.

Da die Probeflüssigkeit in 1000 Kubikcent. $^1/_2$ Molek. Oxalsäure enthält, so würde 100 Kubikcent. dieser Flüssigkeit genau $^1/_{10}$ At. eines jeden Alkalis genau sättigen. Man bringt das Alkali mit etwas Lakmustinktur in eine kleine Kochflasche und lässt einen Strahl Probeflüssigkeit hinzu, welche das Alkali unter Aufbrausen zersetzt. Die Farbe geht aus Blau in Violett über und das Aufbrausen wird schwächer. Man bringt nun die Flüssigkeit zum Kochen und lässt noch mehr Probesäure hinzu, bis die Farbe vollkommen zwiebelroth geworden; dann lässt man noch Probesäure im Ueberschusse bis zu den nächsten vollen 5 oder 10 Kubikcent. hinzu.

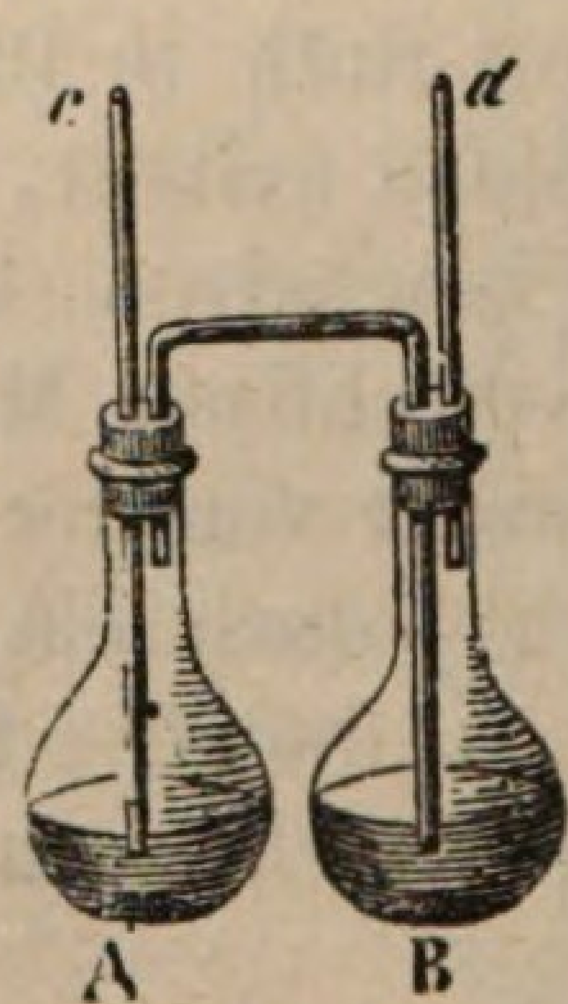
Das Alkali ist nun entschieden übersättigt; durch Kochen, Schütteln und Hineinblasen und zuletzt Anhauchen mit einer Glasröhre wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt. Der Sättigungspunkt des Alkalis ist jetzt um 2—5 Kubikcentim. überschritten und dies muss genau bestimmt werden. Man füllt jetzt eine in $^1/_{10}$ Kubikcentimeter getheilte Handpipette bis an den Nullpunkt mit Aetznatron und lässt dasselbe tropfenweise in die rothe Alkaliflüssigkeit fallen, indem dieselbe immer umgeschwenkt wird. Die Farbe geht jetzt rasch aus Hellroth in Violett und dann plötzlich in klares Blau über. Man liest jetzt die verbrauchten Kubikcentim. Aetznatron ab und zieht sie von den verbrauchten Kubikcentim. Probesäure ab; der Rest giebt die Procente an chemisch reinem kohlensaurem Alkali.

Probe von Will und Fresenius.

Ein anderes Verfahren von Will und Fresenius gründet sich darauf, dass man in einem gewogenen Apparate das zu untersuchende kohlensaure Alkali mit Schwefelsäure übergiesst und aus dem Gewichtsverluste, der durch die entwichene Kohlensäure entstanden ist, die Menge des ursprünglich darin enthaltenen kohlensauren Kalium oder Natrium berechnet.

Zur Ausführung dieser Methode dient der in beistehender Figur (Fig. 51) dargestellte Apparat. Zwei Kölbchen *A* und *B* werden durch luftdichtschliessende Korke durch eine rechtwinklig gebogene Glasröhre verbunden, welche in dem Kolben *A* nur bis durch den Kork, in *B* aber bis auf den Boden reicht. In jedem Kolben befindet sich noch eine an beiden Seiten offene Glasröhre *c* und *d*. In den Kolben *A* bringt man ein Gemenge des zu untersuchenden Salzes mit etwas mehr Wasser, als zu dessen Lösung erforderlich ist; der Kolben *B* wird zur Hälfte mit englischer Schwefelsäure angefüllt. Nachdem dies geschehen, verschliesst man die obere Oeffnung der Röhre *c* mit etwas Wachs und wägt den Apparat, darauf zieht man mit dem Munde durch die Röhre *d* etwas Luft aus den Kolben, so dass beim Wegziehen des Mundes einige Tropfen Säure in den Kolben *A* treten. Die freiwerdende Kohlensäure kann nur durch die Säure in *B* entweichen, wodurch sie zugleich getrocknet wird. Wenn nach wiederholtem Ziehen keine Kohlensäure sich mehr entwickelt, entfernt man das Wachs bei *c* und saugt längere Zeit bei *d*, um alle Kohlensäure aus dem Apparate zu entfernen. Durch abermaliges Wägen nach dem vollständigen Erkalten, erfährt man den Gewichtsverlust, aus welchem die Menge des kohlensauren Alkalis berechnet wird. Stellte man den Versuch mit 6,29 Grammen Potasche oder 4,84 Grammen Soda an, so zeigen je zwei Centigramme (0,020 Gr.) ein Procent kohlensaures Kalium oder Natrium an. Es versteht sich von selbst, dass bei diesen Versuchen die Salze vorher sorgfältig getrocknet werden müssen.

Fig. 54.



Lithium (Li).

(Atomgewicht = 7; spec. Gewicht = 0,593.)

Lithium. Vorkommen desselben. Das Lithium ist früher von Davy aus dem Lithiumoxyd und neuerdings von Bunsen aus geschmolzenem Chlorlithium vermittelst des elektrischen Stromes dargestellt worden. Es findet sich in den Mineralien Amblygonit, Petalit, Lepidolith, Triphyllin und Turmalin, sowie in einigen Mineralwässern (z. B. in dem Wasser von Kissingen, Franzensbad, Karlsbad, Nauheim und Kreuznach, namentlich aber in einer Mineralquelle zu Bedruth in Cornwall, deren Wasser innerhalb 24 Stunden 8 Ctr. Lithium zu Tage fördert) an Kieselsäure oder Kohlensäure gebunden, sehr häufig in Gesellschaft von Rubidium, Caesium und Thallium. Man erhält die Lithiumverbindungen am besten durch Schmelzen von Lepidolith, Behandeln der geschmolzenen Masse mit Salzsäure und Trennen der in Lösung gegangenen Stoffe (Verbindungen von Lithium, Rubidium, Thallium) nach den Regeln der analytischen Chemie.

Eigenschaften des Lithiums. Das Lithium ist ein silberweisses Metall, das bei 180° schmilzt, gegen Wasser wie Natrium sich verhält, und der leichteste aller festen Körper ist. Es ist sehr zähe und lässt sich zu feinem Draht ausziehen.

Lithion oder Lithiumoxyd. Das Lithium verbindet sich mit dem Sauerstoff nur in einem Verhältnisse zu Lithion, Lithiumoxyd LiO. Es ist nur als Hydrat (Lithiumhydroxyd) bekannt. In diesem Zustande bildet es eine weisse, feste, krystallinische Masse, die ätzend schmeckt und stark alkalisch reagirt. Es löst sich in Wasser unter Erwärmen, aber weniger leicht als Natriumhydroxyd.

Darstellung des Lithions. Man stellt es auf gleiche Weise, wie das entsprechende Kalium und Natriumhydroxyd, durch Zersetzen des kohlensauren Lithions mit Calciumhydroxyd dar.

Kohlensaures Lithium. Das kohlensaure Lithium Li_2CO_3 erhält man durch Fällen einer concentrirten Lösung von Chlorlithium mit kohlensaurem Kalium oder Natrium. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver. Es löst sich in 100 Theile Wasser, leicht in kohlensäurehaltigem Wasser. Das schwefelsaure Lithium $Li_2SO_4 + 2H_2O$ erhält man durch Zersetzen des Triphyllins, der sich besonders bei Bodenmais in Bayern findet und das Lithion an Phosphorsäure gebunden enthält, vermittelst Schwefelsäure. Es krystallisirt

Schwefelsaures Lithium. in glänzenden Tafeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Chlorlithium. Das Chlorlithium, Lithiumchlorür LiCl durch Lösen von kohlensaurem Lithium in Salzsäure erhalten, krystallisirt in farblosen Würfeln oder Oktaëdern, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen.

Reagentien auf Lithium. Das Lithium kann in Verbindungen leicht dadurch erkannt und von dem Kalium und Natrium unterschieden werden, dass es vor dem Löthrohre die Flamme roth färbt. Die rothe Färbung wird aber durch die Gegenwart von Natrium verdeckt. Das Spectrum der Lithiumverbindungen ist durch eine prachtvoll carminrothe Farbe charakterisirt, ferner zeigt sich noch eine gelbe Linie und bei sehr hoher Temperatur der Flamme auch eine blaue Linie. In Lösungen wird es durch kohlensaures Kalium oder Natrium als schwerlösliches kohlensaures Lithium gefällt. Phosphorsaures Natrium giebt einen Niederschlag von phosphorsaurem Lithium, Weinsäure und Platinchlorid geben keine Niederschläge.

Rubidium (bR).

(Atomgewicht = 85,4; spec. Gewicht = 1,52.)

Rubidium. Das Rubidium, im Jahre 1861 von Bunsen und Kirchhof bei Gelegenheit spectral-analytischer Untersuchungen entdeckt, findet sich in kleiner Menge in verschiedenen salinischen Mineralwässern, fast immer vom Caesium und Thallium begleitet. In grösserer Menge kommt es in einigen Mineralien, so in dem Lepidolith und Triphyllin vor. Auch in einigen Pflanzen, so in der Zuckerrübe, findet sich das Rubidium.

Man stellt es dar aus den Rückständen von der Bereitung des Lithion aus Lepidolith und scheidet es vom Caesium durch Weinsäure. Das Rubidiumbitartrat ist in Wasser schwerer löslich als die entsprechende Caesiumverbindung. Das Bitartrat wird im Kaliumofen reducirt. Das überdestillirende Rubidium ist weiss mit einem Stich ins Gelbe, von Wachsconsistenz, schmilzt bei 38,5^0 und brennt auf Wasser.

Rubidion. Das Rubidion, Rubidiumoxyd (Rb_2O) besitzt als Hydroxyd dieselben Eigenschaften der Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Zerfliesslichkeit und alkalischen Reaction wie Kalium- und Caesiumhydroxyd. Mit Kohlensäure bildet es das neutrale kohlen-

saure und das zweifach-kohlensaure Rubidium Rb_2CO_3 und $RbHCO_3$, mit Schwefelsäure das schwefelsaure Rubidium Rb_2SO_4 und mit Salzsäure das Chlorrubidium RbCl, welches mit Platinchlorid zu der in Wasser schwer löslichen Platindoppelverbindung $PtCl_4$, 2 RbCl zusammentritt. Die Rubidiumsalze sind mit den Kaliumsalzen isomorph.

Erkennen der Rubidiumverbindungen. Auf die Schwerlöslichkeit des zweifach-weinsauren Rubidiums und der Platindoppelverbindung gründet sich die Trennung des Rubidiums vom Kalium.

Die Rubidiumverbindungen geben der Alkoholflamme eine violette Färbung gleich den Kaliumverbindungen; sie werden von den letzteren aber dadurch unterschieden, dass das Spectrum der Rubidiumverbindungen zwei charakteristisch rothe Linien zeigt (woher auch der Name Rubidium von *rubidus*, dunkelroth), ferner zwei nahe zusammenstehende violette Linien, sowie mehrere schwache gelbe und grüne Linien.

Caesium (Cs).

(Atomgewicht 133; spec. Gewicht = ?).

Caesium. Das Caesium, von Bunsen und Kirchhof im Jahre 1861 entdeckt, findet sich in vielen Salzsoolen so in der von Dürkheim an der Hardt, in der Murquelle in Baden u. s. w., ferner in einigen Mineralien wie Lepidolith, Triphyllin und Pollux. Das Metall ist isolirt noch nicht dargestellt worden, dagegen kennt man das Caesiumamalgam, das man aus Chlorcaesiumlösung durch Elektrolyse erhält, indem man den negativen Pol in Quecksilber endigt. Es zersetzt das Wasser schon in der Kälte und ist elektropositiver als Kalium und Rubidium.

Caesion. Das Caesion, Caesiumoxyd (C_5O) gleicht als Hydroxyd der entsprechenden Kalium- und Rubidiumverbindung total; auch die Verbindungen mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure und die Platindoppelverbindung verhalten sich den analogen Kalium- und Rubidiumverbindungen gleich. Kohlensaures Caesium ist in siedendem Alkohol löslich, kohlensaures Rubidium nicht.

Erkennen der Caesionverbindungen. Das Spectrum der Caesiumverbindungen ist durch zwei himmelblaue Linien charakterisirt, daher ihr Name (von *caesius*, himmelblau).

Ammonium (NH_4) und Ammoniak (NH_3).

(Molekulargewicht = 18; spec. Gewicht?) Molekulargewicht = 17; spec. Gewicht = 0,59.)

Ammonium. Das Ammonium NH_4 ist ein aus einem Atom Stickstoff und vier Atomen Wasserstoff bestehender Körper, der noch nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Quecksilber als Ammoniumamalgam dargestellt worden ist. In allen seinen Verbindungen zeigt das Ammonium die grösste Aehnlichkeit mit den Metallen der Alkalien, so dass es am passendsten seine Stelle bei diesen Metallen findet. Es ist isomorph mit dem Kalium; ebenso wie dieses Metall bildet es mit Sauerstoff ein basisches Oxyd, das Ammoniumoxyd $(NH_4)_2O$. Mit Chlor bildet es eine dem Chlorkalium analoge Verbindung, das Chlorammonium NH_4Cl oder den Salmiak. In seiner Verbindung mit Quecksilber hat man das Ammonium dargestellt, indem man unter Mitwirkung von Quecksilber ein Ammoniumoxydsalz durch den elektrischen Strom zerlegte, oder Kaliumamalgam mit Chlorammonium zusammenbrachte; es bildet sich hierbei Chlorkalium und Ammoniumamalgam. Letzteres stellt eine graue, steife, metallglänzende Masse dar. Sie zerlegt sich bald in zwei Volumen Ammoniak und 1 Volumen Wasserstoff, woraus sich die Formel $NH_3 + H$ ergiebt.

Vorkommen des Ammoniaks. Das Ammoniak NH_3 findet sich nicht frei, sondern nur an Chlorwasserstoff gebunden als Salmiak unter vulkanischen Sublimationsprodukten vor. Es bildet sich ferner bei der Fäulniss und trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper so wie bei der trocknen Destillation der Steinkohlen. Das Ammoniak kommt auch in den Ausdünstungen einiger Thiere und Pflanzen vor. Es entsteht ferner, wenn man gewisse Metalle wie Zink in verdünnter Salpetersäure löst. Ausserdem bildet es sich bei allen Oxydationsprocessen, die unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Wasser vor sich gehen, auf diese Weise entsteht es im Eisenrost, in Eisenerzen und in der Ackerkrume. Von Interesse ist die Bildung des Ammoniaks als Zersetzungsprodukt der Cyanverbindungen. Wenn man Stickstoffgas und Wasserstoffgas in dem Verhältnisse mit einander mengt, in welchem diese Gase in dem Ammoniak enthalten sind, und durch dieses Gemenge den elektrischen Funken schlagen lässt, so findet keine Verbindung statt, setzt man aber noch Sauerstoff und Wasserstoff hinzu, so bildet sich beim Entzünden salpeter-

saures und salpetrigsaures Ammoniak, Salze, die nach Gewittern im Regenwasser gefunden werden und durch die Bestandtheile der atmosphärischen Luft und des Wasserdampfes unter Vermittelung des Blitzes gebildet worden sind. Bildet sich Ammoniak durch Fäulniss bei Gegenwart von starken Basen, so wird es sofort zu salpetriger Säure und dann zu Salpetersäure oxydirt.

Eigenschaften des Ammoniaks.

Das Ammoniak bildet ein farbloses Gas, das bei bis 40° oder unter einem Drucke von sieben Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit von 0,76 spec. Gewichte wird. Bei sehr niedriger Temperatur geht das Gas in einem weissen, durchscheinenden, krystallinischen Körper über, der bei — 75° schmilzt und keinen Geruch besitzt. Es ist von eigenthümlich stechendem Geruche, der zu Thränen reizt. Sein Geschmack ist ätzend und stark alkalisch; ebenso die Reaction auf Pflanzenpigmente. An der Luft ist es nur schwierig zu verbrennen, in Sauerstoff aber verbrennt der Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser, während der Stickstoff frei wird. Wenn man Ammoniakgas durch eine glühende Procellanröhre leitet oder durch dasselbe elektrische Funken schlagen lässt, so wird es in seine Bestandtheile, in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Das Ammoniakgas löst sich leicht in Wasser, ein Volumen Wasser löst bei 0° 670 Volumen, d. i. fast die Hälfte seines Gewichtes Ammoniak auf; diese Lösung ist unter dem Namen Ammoniakflüssigkeit oder Salmiakgeist bekannt. Es löst sich ebenfalls in Alkohol. Die wässrige Lösung des Ammoniakgases giebt im luftverdünnten Raume ihr Ammoniak unter Eisbildung ab. Das Ammoniakgas kann sich mit einigen wasserfreien Säuren verbinden, so z. B. mit Schwefelsäure, schwefliger Säure und Kohlensäureanhydrid.

Darstellung des Ammoniaks.

Man stellt das Ammoniak dar, indem man Salmiak (oder schwefelsaures Ammoniak) mit Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) mengt und in einem Kolben erwärmt. Indem das Calciumhydroxyd auf den Salmiak (NH_4Cl) einwirkt, bildet sich aus dem Chlor des Salmiaks und dem Calcium Chlorcalcium, während Ammoniak und Wasser entweichen, denn:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Salmiakgeist oder Ammoniakflüssigkeit.

Will man das Ammoniak als Gas auffangen, so muss dies über Quecksilber geschehen. — Zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit bedient man sich des Wassers und wendet zum Auffangen des Gases den Woulff'schen Apparat an. Der Salmiakgeist ist eine farblose Flüssigkeit, deren spec. Gewicht den Gehalt an reinem Ammoniak angiebt:

Spec. Gew.	Ammoniak.	Spec. Gew.	Ammoniak.
0,875	32,50	0,951	12,40
0,905	25,39	0,959	10,27
0,947	13,46	0,969	9,50

man bedient sich derselben in den meisten Fällen, in welchen man Ammoniak anzuwenden hat.

Ammoniaksalze. Die Verbindungen, welche man unter dem Namen Ammoniaksalze begreift, sind vielmehr Ammoniumsalze, analog den Kalium- und Natriumsalzen und entstanden in der Weise, dass der ersetzbare Wasserstoff der Säuren ganz oder (in den sauren Salzen) nur theilweise durch Ammonium ersetzt ist.

Ammoniakbasen. Das Ammoniak hat das Eigenthümliche, dass die drei in ihm enthaltenen Wasserstoffatome theilweise oder völlig durch gewisse Metalle oder durch Kohlenwasserstoffe ersetzt werden können. Solche von dem Ammoniak abgeleitete Körper nennt man Ammoniakbasen; sie verhalten sich dem Ammoniak meist sehr ähnlich. Ist in dem Ammoniak ein At. Wasserstoff ersetzt, so heisst die Base eine Amidbase, bei zwei At. Imidbase, bei vollständiger Ersetzung der drei At. Wasserstoff durch andere Körper Nitrilbase. Die Ammoniakbasen gehören zum grösseren Theile der organischen Chemie an. In dem Ammonium können ebenfalls alle vier Wasserstoffatome durch Metalle oder Kohlenwasserstoffe ersetzt und so Atomencomplexe erhalten werden, die sich dem Ammoniummetall ähnlich verhalten.

Kohlensaures Ammonium, neutrales. Das Ammoniak verbindet sich mit der Kohlensäure zu neutralem, anderthalb und zweifach kohlensaurem Ammonium. Das kohlensaure Ammon oder Carbonat-Ammon wird wasserfrei und zwar als Verbindung des Ammoniaks mit Kohlensäure ($NH_3 + CO_2$) erhalten, wenn man beide Körper gasförmig zusammenbringt. Es bildet dann eine weisse krystallinische Masse, die mit Wasser erst in das eigentliche kohlensaure Ammoniak $(NH_4)_2CO_3$ übergeht.

Anderthalb kohlensaures Ammonium. Das anderthalb-kohlensaure Ammon, Riechsalz, Hirschhornsalz, flüchtiges Alkali $(NH_4)_2CO_3 + 2(NH_4HCO_3)$ ist diejenige Verbindung, welche man gewöhnlich unter dem Namen kohlensaures Ammon versteht. Es stellt eine weisse krystallinische Masse dar, welche sich leicht in Wasser löst, alkalisch schmeckt, ammoniakalisch riecht und sich an der Luft nach und nach in zweifach kohlensaures Ammon verwandelt, da es leichter Ammoniak als Kohlensäure verliert.

Gewinnung desselben aus Knochen. Zu technischen Zwecken stellt man dieses Salz auf verschiedene Weise dar. Gewöhnlich erhitzt man stickstoffhaltige thierische Substanzen, wie Horn, Hufe, Knochen, Fleischabgänge und dergl. in eisernen Cylindern; dadurch bilden sich gasförmige und flüssige Producte, die in Tonnen aufgefangen werden; zu diesen Producten gehören vorzugsweise Wasser, brenzliches Oel (sogenanntes Hirschhornöl) und kohlensaures Ammon. Letzteres setzt sich aus der aufgefangenen Flüssigkeit mit noch brenzlichem Oele verunreinigt ab. Da man früher zur Darstellung dieses Salzes vorzugsweise Hirschhorn anwendete, so führt dieses Salz jetzt noch häufig den Namen Hirschhornsalz. Um dieses Salz zu reinigen wird es getrocknet und über Thierkohle destillirt. —

Aus Harn. Man erhält dieses Salz ferner aus dem Harne, in welchem es sich durch Fäulniss in grosser Menge bildet, indem ein darin befindlicher Körper, der Harnstoff, in kohlensaures Ammon übergeht. Durch Destillation des faulen Harns geht Wasser mit kohlensaurem Ammon über. — Aus Steinkohlen. Wenn man Steinkohlen behufs Darstellung des Leuchtgases in eisernen oder thönernen Cylindern erhitzt, so bildet sich eine nicht unbedeutende Menge Ammoniak, die man erhält, wenn man das Gas durch Schwefelsäure leitet, wodurch sich schwefelsaures Ammon bildet. Das schwefelsaure Ammon wird mit kohlensaurem Calcium gemischt und erhitzt, kohlensaures Ammon sublimirt, während schwefelsaures Calcium zurückbleibt. — Endlich stellt man das kohlensaure Ammon häufig durch Zerlegen Aus Salmiak. des Salmiaks (NH_4Cl) durch kohlensaures Calcium in der Hitze dar; es bildet sich Chlorcalcium, das in dem Sublimirgefässe zurückbleibt, während anderthalb kohlensaures Ammon und freies Ammoniak entweichen.

Anwendung des anderthalb kohlensauren Ammons. Dieses Salz wird als unreines und mit brenzlichem Oel vermischtes, als Hirschhornsalz (*Sal cornu cervi* oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*) in der Medicin, im reinen Zustande zur Darstellung chemischer Präparate und in der Kuchenbäckerei zum Auflockern des Teiges angewendet.

Wenn man anderthalb kohlensaures Ammon an der Luft liegen lässt, so verflüchtigt sich einfach-kohlensaures Ammon und zweifach-kohlensaures Salz bleibt zurück, denn:

Zweifach kohlens. Ammon. Das zweifach-kohlensaure Ammon NH_4HCO_3 ist krystallisirbar, ohne Geruch, löslich in Wasser und reagirt nicht alkalisch, wie die beiden vorhergehenden Salze. Dieses Salz

findet sich in Südamerika in der Nähe der Guanolager in grosser Menge.

Salpetersaures Ammon. Wie schon erwähnt worden ist, finden sich geringe Mengen von salpetersaurem Ammon $(NH_4)NO_3$ im Regenwasser. Es krystallisirt in langen sechsseitigen Säulen, ist von scharfem, stechendem Geschmacke und wird an der Luft feucht. Beim Auflösen in Wasser erzeugt es bedeutende Kälte. Wenn es erhitzt wird, so schmilzt es in seinem Krystallwasser und zerfällt darauf in Wasser und Stickoxydul (siehe Seite 108). Es dient zur Bereitung des erwähnten Gases und zur Darstellung von Eis; zu diesem Zwecke bringt man die zu gefrierende Flüssigkeit in einem geeigneten zinnernen Gefässe in ein Gemenge des Salzes mit Wasser und befördert die Auflösung des Salzes dadurch, dass man das Gefäss bewegt.

Salpetrigsaures Ammon. Das salpetrigsaure Ammon $(NH_4)NO_2$ kommt in kleiner Menge in der atmosphärischen Luft vor und bildet sich beim Verbrennen der meisten Körper an der Luft; in Lösung erhält man es durch Zerlegung von salpetrigsaurem Blei mit schwefelsaurem Ammon, es wird zur Darstellung von reinem Stickstoffgas benutzt (vergleiche Seite 105).

Schwefelsaures Ammon. Das schwefelsaure Ammon $(NH_4)_2SO_4$ krystallisirt in sechsseitigen Säulen und ist von bitterem, stechendem Geschmacke. Bei gelindem Erhitzen entweicht Ammoniak und es bleibt zweifach-schwefelsaures Salz zurück; bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Stickstoffgas, Wasser und saures schwefligsaures Ammon, welches letztere sich als weisser Dampf verflüchtigt. Es findet sich in der Natur als Mascagnin und mit schwefelsaurem Aluminium verbunden in kleiner Menge als Ammoniakalaun. Man erhält dieses Salz, wenn man schwefelsaures Calcium mit kohlensaurem Ammon behandelt; es bildet sich schwefelsaures Ammon, das in Wasser gelöst wird, und unlösliches kohlensaures Calcium. Ausserdem stellt man es, wie schon erwähnt wurde, bei der Gasbereitung als Nebenproduct dar. Das schwefelsaure Ammonium wird zur Darstellung von Salmiak und von kohlensaurem Ammoniak, hauptsächlich aber zur Fabrikation des Alauns und der Düngerpräparate angewendet.

Phosphorsaures Ammon. Das phosphorsaure Ammon $(NH_4)_2HPO_4$ ist krystallisirbar, von stechendem Geschmacke und ohne Geruch. In der Hitze wird es zersetzt in sich entwickelndes Ammoniak und zurückbleibende Pyrophosphorsäure. Mit phosphorsaurem Magnesium bildet es ein sehr wichtiges Doppelsalz, und mit dem Natrium das

Phosphorsalz. phosphorsaure Natrium-Ammon, mikrokosmisches Salz oder Phosphorsalz genannt. Dieses Salz findet sich im Harne in grosser Menge und wird künstlich dargestellt, indem man phosphorsaures Natrium und Salmiak in Wasser löst; es krystallisirt aus dieser Flüssigkeit heraus. Seine Anwendung zu Löthrohrversuchen ist bekannt; sie beruht darauf, dass das Phosphorsalz, welches die Formel:

$$NH_4HNaPO_4 + 4H_2O$$

hat, in der Hitze Wasser und Ammoniak verliert und als zurückbleibendes metaphosphorsaures Natrium die Eigenschaft hat, durch gewisse Metalloxyde charakteristisch gefärbt zu werden, wenn man dieselben mit dem Salze zusammenschmilzt (vergl. Seite 181).

Salmiak. Der Salmiak, Chlorammon, salzsaures Ammonium, Chlorwasserstoff-Ammoniak NH_4Cl ist unstreitig die wichtigste Ammoniakverbindung. Der Salmiak findet sich nicht selten in der Natur als vulkanisches Sublimat auf der Oberfläche und in den Spalten und Höhlungen der Laven. Ausserdem bildet er sich bei der Zersetzung des Harnes und beim Verbrennen von Kameelmist. Er krystallisirt in Würfeln oder Oktaëdern, die gewöhnlich an einander gereiht sind und dann als biegsame Nadeln erscheinen. In der Wärme schmilzt er in seinem Krystallwasser, wenn er auf nassem Wege dargestellt worden war, und sublimirt dann in weissen Dämpfen, die sich an dem oberen Theile des Gefässes, in welchem man den Versuch anstellt, als weisses Mehl absetzen. Er löst sich leicht in Wasser und auch in Alkohol. Früher stellte man ihn ausschliesslich aus dem Kameelmiste durch Verbrennen desselben in Aegypten dar; diese Fabrikation fand im Grossen in der Nähe des Ammontempels statt, von welchem letzteren es den Namen Ammonsalz (*Sal ammoniacus*) erhielt.

Gewinnung des Salmiaks. Das Verfahren bei der Darstellung des Salmiaks aus dem Kameelmiste besteht darin, dass man denselben verbrennt und den dadurch erzeugten Russ, welcher den Salmiak beigemengt enthält, in irdene Töpfe bringt, die nur eine kleine Oeffnung zum Hereinschütten der Masse und zum Entweichen der nicht condensirten Dämpfe haben. Diese Töpfe werden erhitzt und nach vollendeter Operation zerbrochen; an dem oberen Theile des Topfes findet man den Salmiak in Gestalt von weissen, halbkugelrunden Broden sublimirt, die halb durchscheinend sind und faserig krystallinischen Bruch haben. Die jetzt angewendete Methode beruht auf der Zersetzung des rohen kohlensauren Ammoniaks durch schwefelsaures

Calcium und Sublimiren des entstandenen getrockneten schwefelsauren Ammons mit Chlornatrium; es entweicht Salmiak und Glaubersalz bleibt zurück.

Anwendung des Salmiaks.

Der Salmiak ist ein geschätztes Arzneimittel, er dient zur Darstellung des Salmiakgeistes und des kohlensauren Ammons, in der Färberei und Zeugdruckerei, sowie beim Verzinnen und Löthen, endlich bei der Gewinnung des Platins.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Das Schwefelwasserstoff-Ammonium (Ammoniumsulfid) $(NH_4)_2S$ kann nur erhalten werden, wenn man zwei Volumen Ammoniakgas mit einem Volumen Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur zusammentreten lässt; diese Verbindung ist weiss, fest und krystallinisch. An der Luft geht sie sogleich unter Abgabe von Ammoniakgas in eine gelbe Flüssigkeit, Schwefelwasserstoff-Schwefelammon, Ammonsulfhydrat, Ammoniumhydrosulfid NH_4,HS über. Diese Flüssigkeit wird dargestellt, indem man durch verdünnten Salmiakgeist Schwefelwasserstoffgas leitet; die anfangs farblose Flüssigkeit wird nach einiger Zeit gelb, indem sich höhere Schwefelungsstufen des Ammons bilden. An der Luft oxydirt sich der Wasserstoff als Schwefelwasserstoff zu Wasser, während sich der freigewordene Schwefel in dem Schwefelammon löst, bei fortgesetzter Einwirkung der atmosphärischen Luft wird sämmtlicher Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, der Schwefel scheidet sich aus, und es bleibt nur in der Flüssigkeit Ammoniak gelöst zurück. Das Ammonsulfhydrat, das wir in der Folge der Kürze wegen stets mit dem Namen Schwefelammon bezeichnen werden, ist in der analytischen Chemie ein unentbehrliches Mittel, um gewisse Metallgruppen von einander zu trennen. Da diese Verbindung als Sulfosalz betrachtet werden kann, in welchem die Verbindung $(NH_4)_2S$ die Stelle der Base einnimmt, so wird, wenn man das Schwefelammon mit Schwefelmetallen zusammenbringt, unter denen sich Metalle befinden, deren Sauerstoff- und Schwefelverbindungen sich als Säure verhalten, das Schwefelammon sich mit den als Säuren verhaltenden Schwefelmetallen verbinden und dieselben auflösen, während die basischen Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben. Auf diese Weise lassen sich Zinn, Antimon, Gold, Platin u. s. w. von Kupfer, Silber, Wismuth, Blei, Thallium, Quecksilber u. s. w. trennen, indem man das Metallgemenge löst, die Metalle mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle fällt und die letzteren mit Schwefelammon digerirt; Zinn, Antimon u. s. w. lösen sich auf, Kupfer,

Schwefelwasserstoff-Schwefelammon.

Anwendung dieser Verbindung in der analyt. Chemie.

Silber u. s. w. bleiben zurück. Das Schwefelammon dient ferner dazu, eine Gruppe Metalloxyde, die aus einer sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, als Schwefelmetalle niederzuschlagen; die hierher gehörigen Metalloxyde sind die des Eisens, Kobalts, Nickels, Mangans und Zinks. Hätte man daher z. B. Zinn, Blei und Eisen in einer Lösung, so würde man, um diese drei Metalle von einander zu trennen, durch die angesäuerte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff leiten; der aus Schwefelzinn und Schwefelblei bestehende Niederschlag müsste abfiltrirt und mit Schwefelammon digerirt werden. Schwefelzinn würde sich lösen und Schwefelblei zurückbleiben. Aus der von den beiden Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit fällt man darauf das Eisen mittelst Schwefelammon als Schwefeleisen.

Reagentien auf Ammoniak.

Das Ammoniak lässt sich in Verbindungen dadurch nachweisen, dass man dieselben mit Calcium-, Kalium- oder Natriumhydroxyd erhitzt; ist Ammoniak vorhanden, so giebt sich dasselbe durch seinen charakteristischen Geruch oder dadurch zu erkennen, dass ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab über die Flüssigkeit gehalten, weisse Nebel erzeugt, welche sich senken. Die weissen Nebel entstehen durch Zusammentreten der Salzsäure mit dem Ammoniak, und bestehen aus Salmiak. Kleine Mengen von Ammoniak werden nachgewiesen, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit Kalk versetzt bis zum Sieden erhitzt, und die sich bildenden Dämpfe auf ein mit salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchtetes Papier leitet, wo sich die Gegenwart des Ammoniaks durch einen schwarzen Fleck zu erkennen giebt.

Barium (Ba).

(Atomgewicht = 137; spec. Gewicht ungefähr = 4,0.)

Barium.

Das Barium findet sich in der Natur nur in Form von schwefelsaurem, kohlensaurem und kieselsaurem Salze. Im metallischen Zustande ist es ebenso wie die beiden folgenden Metalle, Strontium und Calcium, erst in neuerer Zeit genauer bekannt geworden.

Eigenschaften und Darstellung.

Die Darstellungsart und die Eigenschaften sind bei allen diesen drei Metallen so übereinstimmend, dass das für das Barium Geltende auch für das Strontium und Calcium gilt. Man erhält das Barium aus dem Chlorbarium durch elektrolytische Zersetzung oder auch durch Erhitzen von Barium-Amalgam im Wasser-

stoffstrom. Es ist weiss, läuft an der Luft aber sofort gelb und roth an, schmilzt unter der Rothglühhitze, ist nicht flüchtig und hat so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass es sich schon an der Luft oxydirt und das Wasser zersetzt. Beim Erhitzen verbrennt es mit dunkelrothem Lichte. Es ist specifisch schwerer als Schwefelsäure. Seine Verbindungen sind alle durch hohes specifisches Gewicht ausgezeichnet. Das Barium verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu Bariumoxyd oder Baryt BaO, und zu Bariumsuperoxyd BaO_2.

Bariumoxyd oder Baryt.

Das Bariumoxyd, Baryt, Baryterde BaO findet sich in der Natur mit Schwefelsäure verbunden als Schwerspath $BaSO_4$, mit Kohlensäure als Witherit $BaCO_3$ in ziemlicher Menge vor. In kleiner Menge findet er sich als Silicat in vielen Feldspathen.

Eigenschaften des Baryts.

In reinem Zustande stellt das Bariumoxyd oder die Baryterde ein grauweisses, poröses, nicht krystallinisches Pulver dar, das ätzend alkalisch schmeckt. Mit Wasser übergossen erhitzt es sich stark und bildet Bariumhydroxyd (Barythydrat) $Ba(OH)_2$, das sich in heissem Wasser ziemlich leicht löst und beim Erkalten der Lösung, dem Barytwasser, sich in grossen Krystallen $Ba(OH)_2 + 4\,H_2O$ ausscheidet. Aus diesen Krystallen lässt sich durch Erhitzen das Krystallwasser austreiben. Das Bariumhydroxyd zieht begierig Kohlensäure an und bildet damit unlösliches kohlensaures Barium.

Darstellung des Baryts.

Das wasserfreie Bariumoxyd stellt man durch Glühen des salpetersauren Salzes oder durch Glühen des kohlensauren Salzes mit Kohle und Oel dar; im ersten Falle entweicht Sauerstoff und salpetrige Säure, im zweiten Kohlenoxyd und Wasser. Krystallisirt oder in Lösung erhält man es leicht, wenn man zu einer Lösung von Schwefelbarium Kupferoxyd bringt; es fällt Schwefelkupfer zu Boden, während Bariumoxyd aufgelöst bleibt, denn:

$$CuO + SBa = CuS + BaO$$

Anstatt des Kupferoxydes kann man auch Zinkoxyd anwenden.

Anwendung des Baryts.

Der Baryt wird zur Abscheidung des Zuckers in der Zuckerfabrikation benutzt, da er die Eigenschaft besitzt, mit Zucker eine unlösliche Verbindung (Barium-Saccharat) einzugehen, die durch Kohlensäure in Zucker und in kohlensaures Barium zersetzt wird. Das Barytwasser findet in der analytischen Chemie häufige Anwendung.

Bariumsuperoxyd. Das Bariumsuperoxyd BaO_2 wird stets künstlich dargestellt. Es erscheint als grauweisses Pulver, das sich mit Wasser übergossen in ein weisses Hydrat verwandelt. Man erhält es, wenn man über bis zum schwachen Glühen erhitztes Bariumoxyd Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft leitet. Es dient zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes (siehe Seite 65) und zur Extraction des Sauerstoffgases aus der Atmosphäre (siehe Seite 43).

Schwefelsaures Barium. Das schwefelsaure Barium $BaSO_4$ kommt in der Natur als Schwerspath in grosser Menge vor. Als Schwerspath erscheint er in rhombischen Tafeln von 4,3—4,7 spec. Gewichte krystallisirt, die mit dem Cölestin, dem Vitriolbleierz und dem Anhydrit isomorph sind. Künstlich dargestellt bildet es ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das für sich in der Wärme nicht zersetzt werden kann; mit Kohle oder mit organischen Substanzen gemengt und erhitzt, findet eine Reduction zu Schwefelbarium statt. Das schwefelsaure Barium ist in Wasser und Säuren unlöslich. Man erhält es, wenn man ein lösliches Bariumsalz, z. B. salpetersaures Barium mit einem schwefelsauren Salze, z. B. schwefelsaurem Natrium zusammenbringt ($Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = 2NaNO_3 + BaSO_4$). Seines häufigen Vorkommens wegen dient das schwefelsaure Barium zur Darstellung der meisten übrigen Barytpräparate; in fein gemahlenem Zustande wird es als Zusatz zum Bleiweiss angewendet. Künstlich dargestellt verwendet man es unter dem Namen Permanentweiss (Barytweiss) als Anstrichfarbe, als Zusatz zur Papiermasse u. s. w.

Die Unlöslichkeit des schwefelsauren Bariums in Wasser und Säuren benutzt man, um in einer Substanz die Schwefelsäure oder das Barium quantitativ zu bestimmen; im ersten Falle setzt man ein lösliches Bariumsalz, im zweiten verdünnte Schwefelsäure hinzu. Wollte man z. B. in einer Flüssigkeit die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure kennen lernen, so würde man ein lösliches Bariumsalz so lange zusetzen, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, den Niederschlag abfiltriren, auswaschen, trocknen und nach dem vollkommnen Trocknen und Glühen wägen; das Gewicht dieses aus schwefelsaurem Baryum bestehenden Niederschlags sei 1,02 Gramme (= 1 Gramme 2 Centigramme), so ist folgender Ansatz zu machen, um zu erfahren, wie viel Schwefelsäure in diesem Niederschlage enthalten ist: Das Molekulargewicht des schwefelsauren Bariums = 233 verhält sich zum Molekulargewicht des Schwefelsäure-

anhydrids = 80, wie die gefundene Menge schwefelsauren Bariums = 1,02 : X

$$233 : 80 = 1,02 : X$$

$$X = 0,34.$$

In der Flüssigkeit waren demnach enthalten 0,34 Gramme Schwefelsäureanhydrid.

Kohlensaures Barium.

Das **kohlensaure Barium** $BaCO_3$ kommt in der Natur, besonders in England in dem mit dem Arragonit, Strontianit und Weissbleierz isomorphen Mineral Witherit vor, das sich in weissen rhombischen Säulen, oder auch in krystallinischen, derben und strahligen Massen findet. Künstlich dargestelltes kohlensaures Barium erscheint als weisses Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist (es erfordert 4300 Th. kaltes und 2300 Th. siedendes Wasser zu seiner Lösung), sich aber leicht in kohlensäurehaltigem Wasser und in allen Säuren, deren Bariumverbindungen löslich sind, unter Aufbrausen löst. Man stellt kohlensaures Barium dar, indem man Chlorbarium mit kohlensaurem Ammoniak fällt, während Salmiak aufgelöst bleibt, oder indem man feingepulverten Schwerspath mit Potasche gemengt stark glüht; es bildet sich unlösliches kohlensaures Barium und lösliches schwefelsaures Kalium, das man durch siedendes Wasser entfernt ($BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4$). Das kohlensaure Barium wird zur Darstellung anderer Barytpräparate, namentlich des technisch wichtigen Bariumoxydes und in der chemischen Analyse zur Aufschliessung von alkalihaltigen Mineralien benutzt.

Salpetersaures Barium.

Das **salpetersaure Barium** (auch **Barytsalpeter** genannt) $Ba(NO_3)_2$ wird durch Auflösen von kohlensaurem Barium oder Schwefelbarium in verdünnter Salpetersäure, oder durch Zersetzen einer Auflösung von salpetersaurem Natrium mit einer Auflösung von Chlorbarium, wobei salpetersaures Barium sich ausscheidet und Kochsalz in Lösung bleibt, dargestellt. Er krystallisirt in wasserfreien halbdurchsichtigen Oktaëdern, die in der Rothglühhitze schmelzen und sich zersetzen, wobei Bariumoxyd zurückbleibt. Das salpetersaure Barium dient als Reagens auf Schwefelsäure in Fällen, in welchen das Chlorbarium nicht anwendbar ist; ausserdem findet es in der Feuerwerkerei und Pulverfabrikation, zur Herstellung von Salpetersäure auf kaltem Wege, zur Erzeugung eines grünen Feuers, der Zündmasse zu Zündhölzchen u. s. w. Anwendung.

Chlorbarium. Das Chlorbarium $BaCl_2 + 2H_2O$ krystallisirt in vierseitigen rhombischen Tafeln, löst sich in Wasser zu einer salzig bitterlich schmeckenden Flüssigkeit, ist in Alkohol und Salpetersäure fast nicht löslich und verändert sich an trockener Luft nicht. Man erhält das Chlorbarium entweder durch Zersetzen des Schwefelbariums mittelst Salzsäure, wobei Schwefelwasserstoffgas entweicht, während Chlorbarium zurückbleibt, oder durch Zersetzen des kohlensauren Bariums mit Salzsäure. Ferner stellt man es dar durch Glühen von Schwerspath, Manganchlorür und Kohle; die Masse wird nach dem Glühen mit Wasser ausgezogen; Chlorbarium löst sich auf, Schwefelmangan bleibt zurück ($BaSO_4 + MnCl_2 + 4C = 4CO + MnS + BaCl_2$). Das Chlorbarium wird zur Darstellung anderer Barytpräparate, in der Technik zur Verhütung des Kesselsteins und in der analytischen Chemie als Reagens auf Schwefelsäure angewendet.

Schwefelbarium. Das Schwefelbarium BaS ist nur in so fern wichtig, als es durch Reduction des Schwerspaths mittelst Kohle ($BaSO_4 + 4C = 4CO + SBa$) erhalten, den Ausgangspunkt für die meisten Barytpräparate bildet. Es ist eine weisse oder gelbliche Masse, die sich beim Behandeln mit Wasser in Baryt und Bariumhydrosulfid ($2BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2$) zersetzt.

Reagentien auf Barium. Barium kann in allen Lösungen dadurch leicht erkannt werden, dass durch Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Barium entsteht, der weder in Salpetersäure oder Salzsäure, noch in siedendem Wasser gelöst werden kann. Derselbe Niederschlag entsteht auch durch eine Lösung von schwefelsaurem oder chromsaurem Strontium (Unterschied von Strontium und Calcium). In neutralen Bariumlösungen entsteht durch Kieselfluorwasserstoffsäure ein Niederschlag von Kieselfluorbarium ($BaSiFl_6$), der erst fast durchsichtig und deshalb, erst nachdem er sich abgesetzt hat, deutlich wahrzunehmen ist. Ein Bariumsalz, mit einigen Tropfen Salzsäure und Alkohol übergossen, ertheilt beim Anzünden des letzteren der Flamme eine grünlich gelbe Färbung. Im Spectrum giebt es eine Anzahl rother und grüner Lichtlinien.

Strontium (Sr.)

(Atomgewicht = 87,5; spec. Gewicht = 2,541.)

Strontium. Eigenschaften und Darstellung. Das Strontium wird auf analoge Weise wie das Barium dargestellt; es besitzt die Farbe des Glockenmetalles, ist dem Barium sehr ähnlich und unterscheidet sich von demselben hauptsächlich durch sein geringeres spec. Gewicht. In trockner Luft ist es beständig, in Sauerstoff verbrennt es mit intensiv weissem Lichte. Ebenso wie das Barium verbindet sich das Strontium mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen und bildet das Strontiumoxyd und das Strontiumsuperoxyd.

Strontiumoxyd oder Strontianerde. Das Strontiumoxyd oder die Strontianerde SrO kommt mit Schwefelsäure verbunden als Cölestin und mit Kohlensäure verbunden als Strontianit vor. Im wasserfreien Zustande stellt es ein weissliches, nicht krystallinisches Pulver dar, das sich in Wasser ziemlich leicht, doch schwieriger als der Baryt unter Wärmeentwicklung zu Strontiumhydroxyd $Sr(OH)_2$ löst und aus der heissen gesättigten Lösung, dem Strontianwasser herauskrystallisirt. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung $Sr(OH)_2 + 8H_2O$. Ausserdem verhält sich das Strontiumoxyd wie das Bariumsuperoxyd. Aehnliches gilt auch vom Strontiumsuperoxyd SrO_2, das man durch Behandeln des Strontiumoxydes mit Wassertsoffsuperoxyd darstellt. Das Strontiumoxyd stellt man aus dem Cölestin ebenso dar, wie das Bariumoxyd aus dem Schwerspath.

Schwefelsaures Strontium. Das schwefelsaure Strontium $SrSO_4$ kommt in der Natur als Cölestin ziemlich häufig vor. Der Cölestin findet sich in faserigen, krystallinischen Massen, meistens von blauer Farbe von 3,8 — 3,96 spec. Gewichte vor. Künstlich dargestellt bildet das schwefelsaure Strontium ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich ähnlich wie das schwefelsaure Barium verhält, nicht aber so unlöslich ist. Man erhält diese Verbindung, wenn man ein lösliches Strontiumsalz mit der Lösung eines schwefelsauren Salzes zusammenbringt.

Kohlensaures Strontium. Das kohlensaure Strontium $SrCO_3$ kommt in dem Mineral Strontianit in geraden rhombischen Säulen von 3,6 spec. Gewichte vor. Künstlich dargestellt erscheint diese Verbindung als weisses Pulver, das sich in Wasser fast nicht löst. Man stellt letzteres dar, indem man eine Lösung von salpetersaurem Strontium mit kohlensaurem Natrium fällt, und den entstandenen Nieder-

schlag auswäscht und trocknet ($Sr(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + Na_2NO_3$).

Salpetersaures Strontium. Das salpetersaure Strontium $Sr(NO_3)_2$ wird durch Behandeln von kohlensaurem Strontium mit Salpetersäure dargestellt. Es krystallisirt ohne Wasser in Oktaëdern; bei niederer Temperatur krystallisirt es mit 4 Molek. Wasser. Es ist in Alkohol unlöslich.

Chlorstrontium. Das Chlorstrontium $SrCl_2 + 6H_2O$ krystallisirt in langen, prismatischen Nadeln, welche aus der Luft Feuchtigkeit an sich ziehen und zerfliessen. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und ertheilt der Flamme desselben eine purpurrothe Färbung.

Anwendung zu rothem Feuer. Der oben erwähnten Eigenschaft wegen, der Flamme eine schöne rothe Färbung zu ertheilen, benutzt man das Chlorstrontium zur Erzeugung einer rothen Alkoholflamme und das salpetersaure Strontium zur Darstellung des rothen Feuers, welches man erhält, wenn man 45 Th. salpetersaures Strontium, 29,7 Th. chlorsaures Kalium und 17,2 Th. Schwefel feucht mischt und das Pulver nach dem Trocknen mit 1,7 Th. Kohle mengt.

Reagentien auf Strontium. Das Strontium lässt sich in allen Lösungen dadurch nachweisen, dass in ihnen, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind, durch Schwefelsäure ein weisser Niederschlag hervorgebracht wird, der aus schwefelsaurem Strontium besteht. Strontiumsalze werden durch arsenigsaures Ammon nicht gefällt, Strontiumhydroxydlösung nicht durch arsenige Säure (Unterschied vom Kalk). Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt keinen Niederschlag (Unterschied vom Baryt). Die durch Chlorstrontium und salpetersaures Strontium bewirkte Färbung der Alkoholflamme kann ebenfalls zur Erkennung des Strontians dienen. Im Spectralapparate giebt die Flamme der Strontiumsalze rothe und blaue Lichtlinien.

Calcium (Ca).

(Atomgewicht = 40,0; spec. Gewicht = 1,57.)

Calcium. Eigenschaften und Darstellung. Auch das Calcium wird wie das Barium und Strontium auf elektrolytischem Wege aus Chlorcalcium, oder auch durch Reduction von Jodcalcium mit Natrium in der Glühhitze dargestellt. Es ist ein hellgelbes Metall von der Farbe des Glockenmetalles, besitzt einen ausgezeichneten Glanz, zeigt einen hakigen, etwas ins Körnige übergehenden Bruch und lässt sich schneiden, boh-

ren, feilen und zu papierdünnen Platten aushämmern. In trockner Luft bleibt es unverändert, in feuchter oxydirt es sich sehr bald. Mit Wasser zusammengebracht, verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Erhitzung und stürmischer Wasserstoffentwickelung in Calciumhydroxyd. In der Rothglühhitze schmilzt es und verbrennt an der Luft mit grossem Glanze. Mit dem Sauerstoff verbindet es sich zu Calciumoxyd (Kalk) und zu Calciumsuperoxyd.

Kalk. Das Calciumoxyd, die Kalkerde oder der Kalk CaO findet sich im Mineralreiche sehr häufig, aber nie rein, Vorkommen des Kalkes. sondern mit Schwefelsäure (Gyps und Anhydrit), Kohlensäure (Kreide, Marmor, Kalkspath, Arragonit), Phosphorsäure Kieselsäure u. s. w. gebunden vor. In dem Pflanzenreiche und Thierreiche findet sich der Kalk ebenfalls in reichlicher Menge; er bildet unter anderen einen wesentlichen Bestandtheil der Knochen.

Brennen des Kalkes. Der Kalk findet sich in grosser Menge in dem Kalkstein, der aus Kalk und Kohlensäure besteht. Wird dieser Kalkstein in besonderen Oefen, den Kalköfen, so erhitzt, dass die atmosphärische Luft Zutritt hat, so geht die Kohlensäure fort und es bleibt Calciumoxyd als gebrannter Kalk zurück. In diesem Zustande bildet der Kalk eine weisse, harte, poröse Masse, die Wasser mit grosser Begierde aufsaugt und bei fortwährendem Besprengen mit Wasser sich damit unter Entwickelung von vieler Wärme verbindet, durch welche ein grosser Theil des Wassers in Löschen des Kalkes. Dampf verwandelt wird. Während des Besprengens des gebrannten Kalkes mit Wasser quillt derselbe auf und zerfällt dann zu einem weissen Pulver, das aus Calciumhydroxyd oder Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ besteht. Das erwähnte Verfahren nennt man das Löschen des Kalkes und das Calciumhydroxyd gelöschten Kalk.

Calciumhydroxyd. Das Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, erscheint als weisses zartes Pulver von laugenhaftem Geschmacke, in der Rothglühhitze verliert es Wasser und kann dann selbst in der Hitze Eigenschaften desselben. des Knallgasgebläses nur unvollkommen geschmolzen werden. Mit Wasser zusammengerührt bildet das Calciumhydroxyd den Kalkbrei, der bei noch grösserer Verdünnung die Kalkmilch giebt. Es löst sich in 800 Th. Wasser und bildet dann das Kalkwasser. Kalkwasser, das man erhält, wenn man Kalkmilch schnell filtrirt. Das Kalkwasser zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an und muss desshalb in gut verschlossenen Gefässen

aufbewahrt werden. Beim Erhitzen trübt es sich, indem sich Kalk ausscheidet; der Kalk ist also in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich. Leicht löslich ist das Calciumhydroxyd in Zuckerwasser zu Calcium-Saccharat.

Anwendung des Kalkes.

Der Kalk ist einer der am häufigsten bei chemischen und technischen Operationen angewendeten Körper. Er dient wegen seiner Eigenschaft, die Kohlensäure heftig an sich zu ziehen, zur Darstellung des Aetzkalis und Aetznatrons (siehe Seite 184), ferner zur Bereitung des Chlorkalkes und des Salmiakgeistes, zum Klären, in der Färberei und in der Gerberei, zum Reinigen des Leuchtgases, bei der Zuckergewinnung, zum Verseifen der Fette, in der Soda- und Potaschenfabrikation, beim Ausbringen der Metalle als schlackebildender Zusatz, vor allem aber als Mörtel.

Mörtel.

So wie der Leim zwei Holzstücke so verbindet, dass die Holzstücke eher zerreissen, als dass das Holz vom Leim loslässt, so dient auch der Mörtel dazu, zwei oder mehrere Steine zu einem Ganzen zu vereinigen. Lässt man Kalkbrei an der Luft stehen, so verwandelt sich derselbe unter Wasserverlust in Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) in eine feste Masse. Darauf, dass man den mit Sand versetzten Kalkbrei zwischen poröse Sand- oder Backsteine bringt, welche dem Brei das Wasser entziehen und durch das zurückbleibende Kalkhydrat vereinigt werden, beruht das Mauern, oder die Anwendung des Kalkes als Baumaterial. Man unterscheidet Luftmörtel und hydraulischen Mörtel. Indem

Luftmörtel.

Kalkbrei an der Luft austrocknet, verringert er sein Volumen bedeutend; um den nachtheiligen Einfluss des Zusammenschwindens zu vermeiden, mengt man den Brei mit Sand und trägt dann diesen Brei auf die Steine auf. Da durch die Einwirkung des Wassers der Kalk nach und nach aus dem erhärteten Mörtel ausgezogen werden kann, so lässt sich derselbe nur bei Bauten, die mit Wasser nicht in Berührung kommen, anwenden. Er wird daher Luftmörtel genannt. Mit der Zeit zieht der Mörtel Kohlensäure aus der Luft an und bildet eine Verbindung von Calciumhydroxyd mit kohlensaurem Calcium.

Hydraulischer Mörtel.

Es giebt gewisse Kalkarten, die nach dem Brennen mit Wasser gelöscht einen Brei geben, der unter dem Wasser erhärtet und deshalb zu Bauten, die dem Wasser ausgesetzt sind, angewendet werden. Diese Kalkarten enthalten die Bestandtheile des gewöhnlichen Kalkes (kohlensaures Calcium) und einen mehr als 10 Proc. betragenden, in Salzsäure nicht löslichen Theil, der entweder aus

reiner Kieselerde, oder aus Thon (kieselsaurem Aluminium) besteht. Durch das Brennen erleidet der hydraulische Kalk dieselbe Veränderung, die ein in Säure unlösliches Silicat erleidet, wenn man dasselbe mit kohlensaurem Natrium aufschliesst; der hydraulische Kalk wird durch das Brennen in Salzsäure vollkommen löslich. Man nennt diesen Kalk hydraulischen Kalk. Wird derselbe als Brei mit Sand gemengt, so bildet er den hydraulischen Mörtel. Letzterer nimmt mit der Zeit die Härte des Kalksteins an; es ist anzunehmen, dass die Kieselerde des Thons sich mit dem Kalk unter Mitwirkung des Wassers zum Theil chemisch verbindet. Mit

Cement. dem Namen Cement belegt man hydraulischen Mörtel oder vielmehr ein aus kieselerde- und thonhaltigen Substanzen bestehendes Gemenge, das zum Kalkhydrat gemischt hydraulischen Mörtel bildet. Das Cement kommt entweder durch vulkanische Processe gebrannt in der Natur vor und heisst natürliches Cement, oder es wird künstlich durch Brennen geeigneter Materialien dargestellt (Portland-Cement). Die vorzüglichsten als natürliches Cement

Trass. diehenden Substanzen sind der Trass und die Puzzuolane. Der Trass oder Duckstein ist ein bimsteinähnliches Product vulkanischen Ursprungs, das sich in der Gegend des Laacher Sees in den dem Rheine zuziehenden Thälern in grosser Menge findet.

Puzzuolane. Die Puzzuolane ist ein ähnlicher Körper, der in Puzzuolo bei Neapel vorkommt. Beide Körper werden auch mit dem Namen Tuff belegt. Zu Pulver gemahlen und mit Kalkbrei gemengt bildet er den schon seit dem dritten Jahrhundert bekannten Wassermörtel. Ehemals wurden aus demselben die Quadersteine gehauen, die man oft noch in den Mauern alter Festungen und Kirchen bemerkt. Die Kieselsäure ist nur im gallertartigen Zustande fähig,

Theorie des Erhärtens des hydraulischen Mörtels. gewöhnlichen Kalk in hydraulischen zu verwandeln. Wenn man Kalkbrei mit einem Cement, d. h. mit einer Substanz mischt, die lösliche Kieselsäure enthält, und das Gemisch unter Wasser stehen lässt, so bildet sich ein Doppelsilicat mit chemisch gebundenem Wasser und die Bildung dieses Hydrosilicates ist zum grossen Theile mit die Ursache der Erhärtung.

Calciumsuperoxyd. Das Calciumsuperoxyd CaO_2 erhält man im krystallinischen Zustande als Hydrat durch Zusammenbringen von Kalkwasser mit Wasserstoffsuperoxyd.

Kohlensaures Calcium. Das kohlensaure Calcium (Calciumcarbonat) $CaCO_3$ kommt im Mineralreiche in grösster Menge und in der verschiedensten Form vor. Im Thierreiche findet er sich in den Eier-

schalen, Muscheln und Austerschalen, mit phosphorsaurem Calcium verbunden in den Knochen. In den höheren Pflanzen kommt kohlensaures Calcium nicht vor, die Quantität desselben, welche man nach dem Verbrennen der Pflanzen in der Asche findet, rührt von der Zerstörung pflanzensaurer Salze, wie des oxal- und weinsauren Calcium her. — Das kohlensaure Calcium kommt in dem Mineralreiche vor als Marmor, Kalkspath, Arragonit, Kalkstein, Kreide, Mergel und ist entweder krystallisirt wie der Kalkspath und Arragonit, krystallinisch wie der Marmor oder amorph wie die Kreide. Das krystallisirte kohlensaure Calcium kommt in zwei verschiedenen Krystallformen, nämlich in Rhomboëdern als Kalkspath oder in rhombischen Säulen als Arragonit vor.

Marmor. Der Marmor findet sich von grobem Korn bis ins höchste Feinkörnige, er ist entweder weiss oder gefärbt, fleckig und durchscheinend. Er dient seiner Härte wegen zu Bildhauerarbeiten und architektonischen Werken, sowie zur Darstellung von reinem Kalk und zur Entwickelung von Kohlensäure. Der Marmor ist als eine Anhäufung kleiner Kalkspathkrystalle zu betrachten.

Kalkstein. Der Kalkstein kommt in Uebergangs- und Flötzgebirgen vor. Er besteht zum grössten Theile aus Thierüberresten, welche durch krystallinisches kohlensaures Calcium zusammengehalten werden; er enthält ausser kohlensaurem Calcium meist Thon und kohlensaures Magnesium. Man benutzt den Kalkstein zum Kalkbrennen, zuweilen auch als Baustein. Eine besonders dichte Art

Lithographischer Stein. des Kalksteins ist der lithographische Stein, der zu Solenhofen in Bayern in horizontalen Platten von verschiedener Stärke bricht. Die Anwendung dieses Steines zur Lithographie beruht darauf, dass man auf die glatte Oberfläche des Steines die abzudruckende Zeichnung oder Schrift mit lithographischer Kreide, einer aus Wachs, Seife und Russ bestehenden Substanz, aufträgt. Nur die Zeichnung nimmt dann die Druckerschwärze an, während die nicht bezeichneten Theile, welche man mit Gummiwasser feucht erhält, weiss bleiben.

Kreide und Mergel. Kreide ist erdiges kohlensaures Calcium, das etwas Thon und Spuren von Eisenoxydul enthält. Sie dient zum Schreiben, Zeichnen, als Anstrichfarbe, so wie zuweilen zum Kalkbrennen. Ist die Menge des in der Kreide enthaltenen Thones beträchtlich, so entsteht daraus der Mergel, der als Kalkmergel im Flötzgebirge oder auch im aufgeschlemmten Lande zwischen Thon-

und Sandschichten, oder als Sandmergel, d. h. Kalkmergel mit Sand gemengt, vorkommt.

Tropfstein. Kohlensaures Calcium ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber leicht in kohlensäurehaltigem Wasser, indem sich doppelt-kohlensaures Calcium ($CaHCO_3$) bildet. In diesem Zustande kommt das Calcium in der Natur in Mineralquellen und Quellwässern oft in solcher Menge vor, dass dieselben das kohlensaure Calcium krystallinisch als Tropfstein in Stalaktiten oder Stalagmiten absetzen. Fliesst Wasser, welches doppelt-kohlensaures Calcium enthält, über Körper, wie z. B. Aeste, Nester, Blumen u. s. w., so werden dieselben mit einer Kruste von kohlensaurem Kalk überzogen, Sprudelstein. man nennt diesen Absatz Sprudelstein. Der aus Dampfkesseln sich absetzende Kesselstein besteht häufig aus kohlensaurem Calcium. Unter hohem Drucke und bei Abschluss der Luft lässt sich kohlensaures Calcium unverändert schmelzen. Findet dagegen das Erhitzen in offenen Räumen statt, so spaltet sich das kohlensaure Calcium in Kohlensäureanhydrid und in Calciumoxyd.

Darstellung des kohlensauren Calcium. Man erhält das kohlensaure Calcium, wenn man zu der Lösung eines Calciumsalzes z. B. des Chlorcalciums (Cl_2Ca), kohlensaures Natrium setzt; es fällt ein weisser voluminöser Niederschlag zu Boden, während Chlornatrium gelöst bleibt:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl.$$

Dieser voluminöse Niederschlag geht aber bald in ein dichtes Pulver über, das unter dem Mikroskope aus kleinen Kalkspathkrystallen (Rhomboëdern) bestehend, erscheint. Fällt man aber eine siedende Lösung von Chlorcalcium mit einer siedenden Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man ein dichtes Pulver, das unter dem Mikroskop die (dem rhombischen Systeme angehörende) Krystallform des Arragonits zeigt.

Das kohlensaure Calcium bildet mit dem kohlensauren Magnesium den Dolomit oder Bitterspath ($CaCO_3 + MgCO_3$) und mit dem kohlensauren Natrium den Gay-Lüssit ($Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6\,H_2O$).

Schwefelsaures Calcium. Das schwefelsaure Calcium $CaSO_4$ findet sich in der Natur in grosser Menge und bildet im Mineralreiche im wasserfreien Zustande den Anhydrit oder Karstenit, im wasserhaltigen Zustande den Gypsspath (Frauen- oder Marienglas), den Fasergyps, Alabaster und die Gypserde. Das wasserhaltige schwefelsaure Calcium enthält stets zwei Moleküle Wasser ($CaSO_4 + 2\,H_2O$).

Eigenschaften des schwefelsauren Calciums. Das schwefelsaure Calcium ist in 460 Theilen Wasser löslich, aus dieser Lösung setzt es sich bei langsamem Verdunsten in Krystallen ab, die man besonders deutlich an dem Dornstein der Gradirhäuser bemerken kann. Wird wasserhaltiges schwefelsaures Calcium erwärmt, so verliert es sein Wasser und es bleibt wasserfreies Salz zurück.

Gyps. Wenn man den entwässerten und gepulverten Gyps (gebrannten Gyps, Sparkalk) mit Wasser anrührt, so wird der Brei unter Wärmeentwickelung und Bindung von zwei Molekülen Wasser fest. Dieser Eigenschaft wegen benutzt man den Gyps zu Abgüssen (Gypsstuck, Stucco). Im Grossen wird der Gyps in eigenen Oefen erhitzt oder gebrannt. Ist der Gyps zu stark (bis über 204°) erhitzt worden, so verwandelt er sich in Anhydrit und verbindet sich nicht wieder mit Wasser. Wenn man den gebrannten Gyps mit Alaunlösung tränkt und abermals brennt, so erhält man einen Gyps, der nach dem Anrühren mit Wasser die Härte des Marmors annimmt; Gyps zu Abgüssen. Gleiches geschieht, wenn man den Gyps mit einer verdünnten Lösung von Wasserglas (kieselsaurem Kalium) anrührt oder die schon angefertigten und getrockneten Abgüsse in eine Lösung von Wasserglas bringt. In beiden Fällen beruht die Härtung darauf, dass sich eine Verbindung der Thonerde und der Kieselerde mit dem Calcium (Calcium-Aluminat oder Calcium-Silicat) bildet.

Als Düngemittel. Ausser der erwähnten Anwendung benutzt man den Gyps zur Darstellung von Salmiak und als Düngemittel. In letzterer Beziehung wirkt der Gyps als Nahrungsmittel und als Reizmittel. Solche Pflanzen, für die Kalk ein wesentlicher Bestandtheil ist, nennt man Kalkpflanzen, zu ihnen gehören die Kleearten und die Hülsenfrüchte. In Verbindung mit den anderen im Boden enthaltenen mineralischen Bestandtheilen dient der Gyps als Reizmittel. Nach einer früheren Annahme beruht die günstige Einwirkung des Gypses auf die Vegetation zum Theil darauf, dass der Gyps Ammoniak absorbirt, welches ausserdem, auf einem nicht gegypsten Boden, mit dem Wasser wieder verdunstet wäre. Das bei der Fäulniss sich entwickelnde, so wie in der Atmosphäre enthaltene Ammoniak werde fixirt, es zerlege sich mit dem Gypse in der Weise, dass schwefelsaures Ammoniak, ein bei der gewöhnlichen Temperatur nicht flüchtiges Salz, und zweifach-kohlensaures Calcium das Resultat der Zersetzung sei. Zum Theil wirkt aber auch der Gyps günstig dadurch, dass er die durch die Düngung zugeführte Kaliumsalze die Phosphor-

säure und andere Pflanzennährstoffe fixirt und diese Stoffe der Pflanze in assimilirbarer und concentrirter Form darbietet.

Phosphorsaures Calcium. Das Calcium geht mit der Phosphorsäure drei Verbindungen ein, diese Verbindungen sind 1) ein neutrales Salz ($Ca_3(PO_4)_2$); 2) ein einfach-saures Salz $CaHPO_4 + 2H_2O$ und 3) ein zweifach-saures Salz $Ca(PO_4H_2)_2 + H_2O$.

Das neutrale Salz. Das neutrale (oder normale) phosphorsaure Calcium $Ca_3(PO_4)_2$ bildet den Hauptbestandtheil der weissgebrannten Knochen und kommt ausserdem in verschiedenen flüssigen und festen Theilen des thierischen Organismus vor. Er findet sich ferner (neben Chlor- und Fluorcalcium) in den Mineralien Phosphorit und Apatit und mit phosphorsaurem Aluminium in dem Mineral Sombrerit, welches neuerdings als Düngemittel in Vorschlag gebracht worden ist. Man erhält diese Verbindung im unreinen Zustande aus den Knochen, wenn man dieselben calcinirt, bis alle organischen Substanzen zerstört sind. Sie bilden dann die sogenannte Knochenerde, welche eine grauweisse, in Wasser unlösliche, in den meisten Säuren lösliche Masse darstellt. Man wendet sie zur Fabrikation der Phosphorsäure und des Phosphors, und zur Erzeugung von Milch- oder Beinglas an. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Fällen von phosphorsaurem Natrium (HNa_2PO_4) mit überschüssiger ammoniakalischer Chlorcalciumlösung.

Das einfach-saure Salz. Das einfach-saure phosphorsaure Calcium $HCaPO_4 + 2H_2O$ wird erhalten, wenn man eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium tropfenweise mit einer mit Essigsäure angesäuerten Chlorcalciumlösung vermischt; es findet sich ferner in der Natur in einigen Mineralquellen in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst.

Das zweifach-saure Salz. Das zweifach-saure phosphorsaure Calcium $Ca(PO_4H_2)_2 + H_2O$ oder $H_4Ca(PO_4)_2 + 2H_2O$ erhält man, wenn Knochenerde in Salzsäure gelöst wird; die Verbindung krystallisirt beim Erkalten in Blättchen heraus, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Auch beim Behandeln des neutralen phosphorsauren Calcium mit Schwefelsäure bildet es sich. Im Gemenge mit andern Calciumsalzen bildet dieses Salz den Hauptbestandtheil des unter dem Namen Superphosphat im Handel vorkommenden Düngemittels, welches durch Behandeln von Knochenmehl mit Schwefelsäure erhalten wird.

Unterchlorigsaurer Kalk oder Chlorkalk. Das reine unterchlorigsaure Calcium $Ca(ClO)_2$ ist von keiner Wichtigkeit, wohl aber das Gemenge des-

selben mit Chlorcalcium und Calciumhydroxyd, welches unter dem Namen Chlorkalk, Bleichkalk oder Bleichpulver bekannt ist. Der Chlorkalk wirkt ebenso wie das freie Chlorgas bleichend und hat vor letzterem den grossen Vorzug, dass in einem kleinen Volumen eine grosse Menge Chlor verdichtet ist. Der Chlorkalk erscheint als weisses Pulver, das sich an der Luft nach und nach zersetzt; es entweicht unterchlorigsaures Gas und kohlensaures Calcium bleibt zurück. Mit Wasser lässt sich derselbe zu einem zarten Brei reiben, in einer grösseren Menge desselben löst er sich fast gänzlich auf.

Darstellung des Chlorkalkes.

Man stellt den Chlorkalk dar, indem man Chlorgas in Kalkmilch leitet, oder das Chlorgas über gelöschten Kalk streichen lässt, der in einer besondern Kammer auf Brettern schichtenweise ausgebreitet ist. Das Leiten von Chlorgas wird so lange fortgesetzt, als noch Chlorgas absorbirt wird. Der Vorgang bei der Bildung des Chlorkalks ist folgender:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Ein so zusammengesetzter Chlorkalk besteht in 100 Theilen aus

unterchlorigsaurem Calcium	49,31
Chlorcalcium	38,28
Wasser	12,41
	100,00

oder aus

Chlor	48,90
Kalk	38,69
Wasser	12,41
	100,00

Das Chlor des Chlorcalciums wirkt in diesem Gemenge ebenfalls bleichend, weil beim Behandeln des Chlorkalks mit Säuren, die freigewordene unterchlorige Säure und die Chlorwasserstoffsäure, sich zu Wasser und Chlor umsetzen, denn:

$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O.$$

Anwendung des Chlorkalkes.

Man bedient sich des Chlorkalkes zum Bleichen der Leinwand und der Baumwolle, der Papiermasse, als Entfärbungsmittel in der Färberei, so wie als Mittel, um faulige, organische Gerüche und Miasmen zu zerstören. Zu letzterem Zwecke ist es am geeignetsten, mit Chlorkalklösung benetzte Zeuge in den zu reinigenden Räumen aufzuhängen, in dem Maasse als der Kalk Kohlensäure aus der Luft an sich zieht, wird Chlor frei und die Zerstörung der organischen Stoffe geht vor sich. Anstatt den Chlorkalk an der Luft durch die darin enthaltene Kohlensäure sich freiwillig zersetzen zu

lassen, macht man auch das Chlor aus demselben durch Uebergiessen mit Säure oder durch Zusatz von Zinkvitriol oder Chlorzink frei.

Chlorometrie. Der im Handel vorkommende Chlorkalk ist nie gesättigt, sondern enthält Calciumhydroxyd in grösserer oder geringerer Menge. Da aber nur die Menge des darin enthaltenen unterchlorigsauren Calciums in Verbindung mit einer äquivalenten Menge Chlorcalcium (folglich in Form der Verbindung $Ca(ClO)_2 + CaCl_2 = Ca_2Cl_4O_2$) seinen Werth bestimmt, so hat man Methoden ausfindig gemacht, genau die Menge des darin enthaltenen verwerthbaren Chlors zu bestimmen. Die Operation, welche dies bewerkstelligt, heisst die Chlorometrie. Lange Zeit begnügte man sich, die entfärbende Einwirkung des Chlorkalks auf eine Indiglösung von genau bestimmter Stärke mit der eines gleichen Volumens von Chlorgas auf dieselbe Lösung zu vergleichen. Dieses Verfahren war aber wegen der Leichtigkeit, mit der sich die Indiglösung verändert und der Schwierigkeit, genau den Zeitpunkt zu erkennen, bei welchem die entfärbende Kraft aufhört, ein höchst ungenaues. Gay-Lussac schlug eine Methode vor, die sich auf die oxydirende Einwirkung des Chlorkalks auf die arsenige Säure gründete. Um den Versuch auszuführen, löst man 10 Gramme Chlorkalk in destillirtem Wasser und verdünnt die Flüssigkeit, bis sie ein Liter beträgt. Mit dieser Lösung füllt man eine Bürette bis zu 0 an. Die Bürette muss 200 Eintheilungen haben, von denen 100 den Raum von 10 Kubikcentimetern einnehmen. Dann bringt man in ein Glasgefäss ein Volumen Lösung arseniger Säure in Salzsäure, die mit einem Tropfen Indiglösung blau gefärbt ist und setzt dann so lange Chlorkalklösung aus der Bürette hinzu, bis die Indigfärbung verschwunden ist. Jemehr Chlorkalklösung zur arsenigsauren Lösung gebracht wurde, desto weniger enthielt der Chlorkalk wirksames Chlor. Wenn man ein für allemal die Menge einer normalen Chlorkalklösung bestimmt hat, die zur Oxydation einer bestimmten Quantität arsenigsaurer Lösung erforderlich ist, so lässt sich aus der Menge der verbrauchten Chlorkalklösung ein sicherer Schluss auf seinen Chlorgehalt ziehen. Der Vorgang bei dieser chlorometrischen Probe ist folgender. Indem das Chlor des Chlorkalkes frei wird, und sich unter Wasserzersetzung Salzsäure bildet, oxydirt sich die arsenige Säure zu Arsensäure, welche letztere mit dem Kalk verbunden zu Boden fällt:

$$As_2O_3 + 2H_2O + 2Cl_2 = As_2O_5 + 4HCl;$$

ist alle arsenige Säure verschwunden, so wird nun der vorhandene Indig durch das Chlorgas zerstört und der Versuch ist beendet. Seit

der Einführung der Titriranalyse ist die chlorometrische Probe vereinfacht und dennoch vervollkommnet worden; die vorzüglichsten chlorometrischen Methoden sind folgende:

1) Man scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung durch den Chlorkalk eine dem Chlor äquivalente Menge Jod aus und bestimmt dasselbe jodometrisch durch schweflige Säure oder durch unterschwefligsaures Natrium ($J_2 + 2 Na_2S_2O_3 = 2 NaJ + Na_2S_4O_6$);
2) man führt eine titrirte Lösung von arsenigsaurem Natrium durch den Chlorkalk in arsensaures Natrium über und benutzt Jodkaliumstärke als Indicator;
3) man lässt die Chlorkalklösung auf überschüssige Eisenoxydullösung einwirken und bestimmt den Rest des Eisenoxyduls durch übermangansaures Kalium oder durch zweifach-chromsaures Kalium.

Schwefelcalcium. Das Calcium verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste Verbindung ist das Einfach-Schwefelcalcium CaS, das man erhält, indem man schwefelsaures Calcium mit Kohle glüht ($CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$), oder über glühendes schwefelsaures Calcium Wasserstoffgas leitet ($CaSO_4 + 2H_2 = CaS + 2H_2O$) oder endlich Kalk in einem Strome Schwefelwasserstoffgas glüht ($CaO + H_2S = CaS + H_2O$).

Das Schwefelcalcium ist weiss; und in Wasser äusserst schwer löslich (12,500 Th. Wasser lösen bei 12,6° 1 Th. Schwefelcalcium); wenn man es längere Zeit mit Wasser digerirt, so zersetzt es sich, und es löst sich unter Zurücklassung von Calciumhydroxyd Calciumhydrosulfid auf ($2CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2$). Leitet man Schwefelwasserstoffgas in Kalkbrei, so bildet sich ebenfalls letztere Verbindung. Sie wird zum Wegbeizen der Haare angewendet.

Kalkschwefelleber. Wenn man zwei Theile kohlensaures Calcium mit einem Theil Schwefel oder gleiche Theile gebrannten Kalk und Schwefel in einem bedeckten Tiegel glüht, so erhält man eine grauweisse oder gelbe Masse, die officinelle Kalkschwefelleber, die sich in Wasser nur wenig löst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen, Schwefelwasserstoff entwickelt. Sie besteht aus Schwefelcalcium und schwefelsaurem Calcium ($4CaO + 4S = 3CaS + CaSO_4$). — Wenn man überschüssigen Schwefel, Calciumhydroxyd und Wasser längere Zeit mit einander kocht, so erhält man eine

Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Calcium ($3 Ca(OH)_2 + 12 S = 2 CaS_5 + CaS_2O_3 + 3 H_2O$). Diese Lösung wird zur Darstellung der Schwefelmilch (siehe Seite 83) benutzt.

Phosphorcalcium. Das Phosphorcalcium, CaP, dient in der Experimentalchemie zur schnellen Darstellung des entzündlichen Phosphorwasserstoffs (siehe Seite 146). Man erhält es, wenn man über glühenden Kalk Phosphordämpfe leitet, es bildet sich pyrophosphorsaures Calcium und Phosphorcalcium, denn:

$$7 CaO + 7 P = 5 CaP + Ca_2P_2O_7.$$

Das Phosphorcalcium erscheint in rothen, harten Stücken. Kocht man Phosphor mit Calciumhydroxyd und Wasser, so erhält man Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure.

Chlorcalcium. Das Chlorcalcium $CaCl_2$, kommt in der Natur in gewissen Mineralquellen und im Meerwasser, ferner mit Chlormagnesium verbunden in dem Stassfurter Mineral Tachhydrit vor. Künstlich stellt man es in der Regel nicht direct dar, sondern erhält es als Nebenproduct bei verschiedenen chemischen Operationen in grosser Menge. Es sei erwähnt die Bereitung des Ammoniaks aus Salmiak mittelst Aetzkalk, und die Darstellung der Kohlensäure aus kohlensaurem Calcium (Marmor) und Salzsäure, bei welchen beiden Operationen Chlorcalcium zurückbleibt. Wenn diese Rückstände mit Wasser ausgezogen und diese Lösungen bis zur Syrupsdicke verdampft werden, so scheidet sich aus denselben das Chlorcalcium in sechsseitigen Säulen mit sechs Molekülen Wasser ($CaCl_2 + 6 H_2O$) aus. Diese Krystalle sind in Wasser sehr leicht und unter Kälteerzeugung löslich und an der Luft zerfliesslich. Beim Auflösen in Wasser erzeugen sie grosse Kälte. Bis auf 200° erhitzt, geben diese Krystalle zwei Dritttheile ihres Wassers ab, in der Rothglühhitze verlieren sie auch die beiden letzten Moleküle Wasser und schmelzen zu einer Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Wenn man das Chlorcalcium längere Zeit geschmolzen hat, so geht etwas Salzsäure fort und es bleibt Chlorcalcium und Calciumoxychlorür zurück. Diese Verbindung hat das Eigenthümliche, durch Insolation im Dunkeln leuchtend zu werden; sie ist unter dem Namen Homberg's Phosphor bekannt. Das geschmolzene Chlorcalcium hat die Eigenschaft begierig Wasser an sich zu ziehen und beim Auflösen in Wasser Wärme zu entwickeln. Der ersteren Eigenschaft wegen benutzt man es zum

Austrocknen der Gasarten, zum Entwässern des Alkohols, Aethers, der ätherischen Oele und überhaupt flüchtiger Flüssigkeiten.

Fluorcalcium. Das Fluorcalcium oder der Flussspath $CaFl_2$ kommt in der Natur sehr häufig vor und findet sich, obwohl nur in geringer Menge, in dem Apatit und in den Knochen der Thiere und im Email der Zähne, spurenweise findet er sich auch in dem Meerwasser und in der Asche der meisten Pflanzen. Der Flussspath krystallisirt in regulären Oktaëdern und Würfeln, löst sich fast nicht in Wasser, leicht in Salzsäure und Salpetersäure. Chlorcalcium fällt aus einer Lösung von Fluornatrium das Fluorcalcium als eine gallertartige Masse, auch entsteht Fluorcalcium in grosser Menge bei der Verarbeitung des Kryoliths auf Alaune und Soda. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich daraus Fluorwasserstoffsäure (siehe Seite 136), bei Gegenwart von Kieselerde Fluorsilicum. Der Flussspath phosphorescirt sowohl beim Erwärmen, als auch durch Insolation. Man benutzt ihn häufig als Flussmittel bei Hüttenprocessen.

Reagentien auf Calcium. Das Calcium lässt sich in trockenen Substanzen, wie in Mineralien an dem starken Leuchten erkennen, das man durch Glühen in der Löthrohrflamme bemerkt. Aus neutralen Lösungen wird der Kalk durch Oxalsäure, aus saurer Lösung durch oxalsaures Ammoniak als oxalsaures Calcium gefällt, das sich nicht in Wasser und Essigsäure, dagegen leicht in Salpetersäure und Salzsäure auflöst. Verdünnte Kalklösungen werden durch Schwefelsäure nicht gefällt. Von dem Strontian und dem Baryt lässt sich der Kalk in Lösungen leicht dadurch unterscheiden, dass eine Lösung von schwefelsaurem Calcium (Gyps) in der Kalklösung keinen Niederschlag bewirkt, in der Baryt- und Strontianlösung aber weisse Niederschläge erzeugt, Chlorcalcium wird durch arsenigsaures Ammon gefällt (Chlorstrontium und Chlorbarium nicht). Lösliche Kalksalze ertheilen der Alkoholflamme eine gelbrothe Färbung. Im Spectralapparat sind sie durch grüne und orangegelbe Lichtlinien charakterisirt.

Zweite Gruppe.

Magnesium (Mg).

(Atomgewicht = 24; spec. Gewicht = 1,75.)

Magnesium, Eigenschaften und Darstellung.

Das Magnesium (*Magnium*, *Talcium*), welches nur mit Chlor, Brom und Jod, oder mit Sauerstoff verbunden als Magnesia in der Natur sich findet, ist silberweiss, hämmerbar, stark glänzend, krystallinisch grossblätterig, von der Härte des Kalkspathes und verändert sich nicht in trockner Luft, in feuchter dagegen überzieht es sich bald mit einer Schicht von Magnesiahydrat. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich etwa bei der Temperatur, bei welcher Zink destillirt. Das Magnesium zersetzt das Wasser nur langsam, säurehaltiges dagegen sehr schnell. An der Luft bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit ungewöhnlich intensivem, blendend weissem Lichte (Magnesiumlicht) zu Magnesia. Das beim Verbrennen des Magnesium auftretende Licht ist so intensiv, dass selbst helle Gasflammen Schatten werfen. Auch mit Schwefel und Jod verbindet es sich beim Erhitzen unter grosser Lichtentwickelung. Man erhält das Magnesium, indem man Natrium mit Chlormagnesium zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht, es wird Chlornatrium gelöst, während Magnesium in kleinen Körnern zurückbleibt, die man unter einer Decke von Chlornatrium zu einer ganzen Masse zusammenschmilzt. Vortheilhafter stellt man es aus dem Chlormagnesium auf elektrolytischem Wege dar, da Chlormagnesium durch einen verhältnissmässig schwachen elektrischen Strom in Metall und Chlor zersetzt wird. Mit Kupfer verbindet sich das Magnesium zu einer Art Messing.

Oxydationsstufe des Magnesiums.

Man kennt bis jetzt nur eine Oxydationsstufe des Magnesiums, nämlich die Magnesia, Talkerde oder Bittererde, die aus gleichen Molekülen Magnesium und Sauerstoff besteht.

Magnesiumoxyd, Magnesia, Talkerde oder Bittererde.

Das Magnesiumoxyd, Talkerde oder Bittererde MgO findet sich in der Natur in grosser Menge, jedoch nicht so häufig als der Kalk. Sie macht in Verbindung mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Kieselsäure einen Bestandtheil vieler Mineralien aus, findet sich im Meerwasser, in kleiner

Menge in den Knochen und den Pflanzen. Die reine Magnesia erscheint als weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in 55000 Th. kalten Wassers löst und ein specifisches Gewicht von 3,2 hat. Sie zieht aus der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich nach und nach in kohlensaures Magnesium. Man erhält die Magnesia, wenn man die gewöhnliche kohlensaure Magnesia (*Magnesia carbonica*) der Officinen in einem Tiegel starker Glühhitze aussetzt. Durch das Glühen entweicht die Kohlensäure. Dass keine derselben mehr zurückgeblieben ist, erkennt man daran, dass das zurückbleibende Pulver mit einer Säure übergossen, nicht aufbrausen darf. Die auf diese Weise erhaltene Magnesia ist officinell und führt den Namen gebrannte Magnesia (*Magnesia usta s. calcinata*). In dichterem Zustande erhält man die Magnesia durch Glühen des salpetersauren Magnesiums.

Darstellung.

Gebrannte Magnesia (Magnesia usta).

Magnesiumhydroxyd.

Das Magnesiumhydroxyd (Magnesiahydrat) $Mg(OH)_2$ findet sich hexagonal als Brucit, monoklinoëdrisch als Texalith in der Natur. Künstlich stellt man es durch Fällen einer Bittersalzlösung mit Kali- oder Natronlösung dar. Es bildet sich schwefelsaures Alkali, welches aufgelöst bleibt, während das Magnesium als Magnesiumhydroxyd niedergeschlagen wird.

Schwefelsaures Magnesium.

Das schwefelsaure Magnesium, Bittersalz, englisches Salz, Epsom- oder Sedlitzer Salz (*Magnesia sulfurica*) $MgSO_4 + 7 H_2O$ kommt in der Natur im Meerwasser und in gewissen Mineralquellen vor, die man ihres bittern Geschmackes wegen Bitterwässer genannt hat. Mit 1 Molekül Wasser bildet sie das im Stassfurter Steinsalzlager vorkommende Mineral Kieserit $MgSO_4 + H_2O$. Die bei uns gebräuchlichsten Bitterwässer sind die von Püllna, Seidschütz, Friedrichshall und Kissingen.

Eigenschaften.

Das schwefelsaure Magnesium krystallisirt in farblosen, rhombischen Säulen und ist von bitterem, salzigem Geschmacke. In der Hitze schmilzt es in seinem Krystallwasser, wird aber in der Rothglühhitze zersetzt. Es löst sich leicht in Wasser und verwittert an der Luft. Die Auswitterungen des Bittersalzes kommen schon in der Natur als Haarsalz vor.

Darstellung.

Das Bittersalz lässt sich durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Bitterwässer, sowie aus dem Meerwasser aus der Mutterlauge, die nach dem Abscheiden des Seesalzes zurückbleibt, aus der Mutterlauge der Salinen und als Nebenproduct in den Fabriken künstlicher Mineralwässer gewinnen. Häufig stellt man es auch durch Zersetzen des Magnesits oder des Magnesia-Kalksteines (Dolomit)

mit Schwefelsäure dar. Im letzteren Falle bildet sich, indem man Dolomit ($MgCO_3 + CaCO_3$) mit Schwefelsäure übergiesst, schwefelsaures Magnesium und schwefelsaures Calcium, letzteres setzt sich als unlöslich zu Boden, das schwefelsaure Magnesium bleibt aber aufgelöst und wird aus der Lösung durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen. Das hierbei sich entwickelnde kohlensaure Gas dient zur Fabrikation von Kohlensäurewasser. Zuweilen stellt man auch Bittersalz dar, indem man Dolomit glüht, wobei der Kalk seine Kohlensäure behält, ihn dann mit Kohlensäure sättigt, mit Gyps und Wasser vermischt, auslaugt und die Lösung abdampft. Die billigste Methode der Darstellung des Bittersalzes ist aber die durch Auflösen des Kieserits in siedendem Wasser und Krystallisirenlassen der Lösung.

Kohlensaures Magnesium.

Das neutrale kohlensaure Magnesium $MgCO_3$ kommt in der Natur als Magnesit, theils als ein weisses, hartes Mineral von dichtem Bruche, theils in rhomboëdrischen Krystallen vor. Künstlich lässt sich die Verbindung nicht darstellen. Mit Wasser verbunden erhält man sie, indem man die officinelle kohlensaure Magnesia (s. unten) in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit Kohlensäuregas leitet. Beim ruhigen Stehen scheiden sich aus der Lösung sternförmig gruppirte Nadeln von kohlensaurem Magnesium mit drei Molekülen Wasser ab $MgCO_3 + 3H_2O$.

Weisse Magnesia (Magnesia alba carbonica).

Die sogenannte weisse Magnesia oder *Magnesia carbonica* der Officinen besteht aus kohlensaurem Magnesium und Magnesiumhydroxyd. Sie erscheint als blendendweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in 25000 Theilen kaltem und 9000 Th. siedendem Wasser löst. Sie wird erhalten, wenn man schwefelsaures Magnesium mit einem kohlensauren Alkali kocht und die Flüssigkeit einige Zeit lang sieden lässt. Der Niederschlag ist körnig und besteht meist aus $3(MgCO_3) + Mg(OH)_2 + 4H_2O$. Wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so zersetzt sich der Niederschlag durch Dissociation und man erhält dann ein Gemenge desselben mit Magnesiumhydroxyd. Leitet man zu in Wasser suspendirtem geglühtem Dolomit Kohlensäuregas, so löst sich anfänglich nur das Magnesium zu zweifach-kohlensaurem Magnesium (Magnesium-Bicarbonat), aus welchem man durch Erhitzen der filtrirten Flüssigkeit oder auch durch Digeriren mit gebrannter Magnesia die kohlensaure Magnesia fällen kann. Die auf diese Weise erhaltene kohlensaure Magnesia gehört der schwereren Art an.

Kohlensaures Magnesium-Calcium. Das kohlensaure Magnesium-Calcium $CaMg(CO_3)_2$ ist der schon erwähnte Dolomit, Bitterspath oder der Magnesiakalkstein; er hat die Form des Kalkspathes und wird zur Darstellung des Bittersalzes, oder als Baustein, oder auch zur Darstellung von hydraulischem Mörtel benutzt.

Phosphorsaures Magnesium. Das phosphorsaure Magnesium $Mg_3(PO_4)_2$ findet sich in kleiner Menge in den Knochen, den Samen der Cerealien, den festen und flüssigen thierischen Substanzen und dem Mineral Wagnerit $Mg_2(PO_4)_2 + MgFl_2$ vor. Einfachsaures phosphorsaures Magnesium $MgHPO_4 + 7H_2O$ erhält man, wenn man Phosphorsäure zu essigsaurem Magnesium oder eine verdünnte Lösung von neutralem phosphorsaurem Natrium zu schwefelsaurem Magnesium setzt. Wenn man diese Verbindung mit Wasser kocht, so zerlegt sie sich durch Dissociation in Phosphorsäure und neutrales phosphorsaures Magnesium.

Phosphorsaures Magnesium-Ammonium. Das phosphorsaure Magnesium-Ammonium $MgNH_4(PO_4) + 6H_2O$ entsteht, wenn man die Lösung eines Magnesiumsalzes mit der Lösung eines phosphorsauren Salzes vermischt und Ammoniak zusetzt. Diese Verbindung findet sich im Harne vieler Thiere und häufig in thierischen Concrementen. In grossen Krystallen wurde sie vor einer Reihe von Jahren beim Grundgraben der Nicolaikirche in Hamburg gefunden, sie hatte sich in dieser Form aus Kloaken abgesetzt und wurde anfänglich für ein Mineral, das man unter dem Namen Struvit beschrieb, angesehen, bis man ihre wahre Natur und Entstehungsweise erkannte. Das phosphorsaure Magnesium-Ammonium ist in Wasser, das freies Ammoniak enthält, sehr schwer löslich, man benutzt daher diese Verbindung, um die Magnesia in Flüssigkeiten nachzuweisen und dieselbe quantitativ zu bestimmen. Letzteres geschieht durch Glühen des getrockneten Niederschlags, wo dann pyrophosphorsaures Magnesium $(Mg_2P_2O_7)$ zurückbleibt.

Borsaures Magnesium. Das neutrale borsaure Magnesium $Mg_7B_2O_6 + 9H_2O$ wird erhalten, wenn man siedende Lösungen von Borax und schwefelsaurem Magnesium mit einander mischt. Nach einiger Zeit scheiden sich harte Krystallnadeln ab, die sich weder in kaltem noch heissem Wasser lösen und in der Hitze ihr Krystallwasser verlieren. In der Natur findet sich ein aus Borsäure, Magnesia und Chlormagnesium bestehendes Mineral, der Boracit, dessen Formel $2(B_8O_{15}Mg_3) + MgCl_2$ ist. Dieses Mineral kommt

in körnigem Gyps eingewachsen in der Lüneburger Haide vor, sowie mit Steinsalz bei Stassfurt.

Magnesiumsilikate. Unter den kieselsauren Verbindungen des Magnesium oder den Magnesiumsilikaten sind besonders zu erwähnen der Speckstein, Talk, Meerschaum, Serpentin und Asbest.

Speckstein. Der Speckstein, die spanische oder venetianische Kreide ist neutrales kieselsaures Magnesium ($Mg_4Si_5O_{14}$). Dieses Mineral erscheint in fettglänzenden, derben Massen, die sich fettig anfühlen und ein specifisches Gewicht von 2,7 haben. Man bedient sich des Specksteins zum Fleckausmachen aus seidenen und wollenen Zeugen, zum Vorzeichnen, zu Schminke und zum Poliren von Spiegelgläsern, Serpentin- und Gypswaaren, in neuerer Zeit auch zur Fabrikation von Gasbrennern, Knöpfen u. s. w. Der Talk,

Talk. von gleicher Zusammensetzung wie der Speckstein, findet sich meist in grünlichweissen, blättrigen und schiefrigen, mehr oder weniger durchscheinenden Stücken, deren Weichheit und grosse Geschmeidigkeit ihren Gebrauch zu frictionvermindernden Maschinenschmieren begründen.

Meerschaum. Der Meerschaum $Mg_2Si_3O_8 + 2H_2O$ findet sich in gelblichweissen, erdigen Massen, die an der Zunge hängen und in der Hitze zu einem Email schmelzen. Dieses Mineral kommt in Kleinasien vor und dient zur Anfertigung der bekannten Pfeifenköpfe. Man hat versucht, den Meerschaum künstlich aus gebrannter Magnesia und Wasserglaslösung darzustellen.

Serpentin. Der Serpentin ist nach der Formel $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$ zusammengesetzt. Er findet sich entweder rein oder mit anderen Substanzen gemengt als Serpentinfels. Es werden aus demselben Mörser, Reibschalen, Wärmesteine u. dergl. gedreht, auch wird er bisweilen wegen seiner Feuerbeständigkeit zu Ofengestellen, Herd- und Brandmauern verwendet.

Asbest. Der Asbest ist eine Varietät der Hornblende und ein Doppelsalz, bestehend aus kieselsaurem Magnesium und kieselsaurem Calcium von der Formel $R_5Si_6O_{17}$, in welcher R wesentlich Magnesium und Calcium repräsentirt. Als Amiant oder Federweiss findet er sich in faserig krystallinischen Massen von weisser, gelber oder grüner Farbe. Man benutzt denselben zu unverbrennlichen Geweben und Dochten, so wie in früherer Zeit als Material zur Füllung der Zündfläschchen, welches mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird.

Chlormagnesium. Das **Chlormagnesium** $MgCl_2$ kommt in der Natur im Meerwasser, in der Mutterlauge der Salinen und in zwei, im Steinsalzlager von Stassfurt sich findenden Mineralien, dem Tachhydrit $CaCl_2$, $2 MgCl_2 + 12 HO$ und dem Cornallit $KMgCl_3 + 6 H_2O$ vor. Das Chlormagnesium krystallisirt mit 6 Molekülen Wasser in Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Beim Erhitzen entweicht Salzsäure und es bleibt Magnesia zurück. Mit Chlorkalium, Chlorammon, Chlorcalcium bildet das Chlormagnesium krystallisirbare Doppelverbindungen. Das Chlormagnesium dient zur Darstellung des Magnesiums, ferner ist es in dem Kissinger und Friedrichshaller Bitterwasser enthalten.

Brom- und Jod-Magnesium. **Brom- und Jodmagnesium** $MgBr_2$ und MgJ_2 finden sich im Meerwasser und in der Mutterlauge einiger Salinen. Das Brommagnesium kommt auch in kleiner Menge in dem Carnallit und Kainit vor. Beim Erhitzen werden beide in die Brom- und Jodwasserstoffsäure und in Magnesia zersetzt. Wie schon bei Brom und Jod angeführt worden ist, stellt man aus diesen Verbindungen das Brom und Jod dar.

Schwefelmagnesium. Das **Schwefelmagnesium** MgS erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Magnesium mit Kohle oder durch Erhitzen von Magnesia in Schwefelkohlenstoffdampf. Es erscheint als eine krystallinische Masse, welche mit Wasser zusammengebracht sich zersetzt und mit Schwefelwasserstoff **Magnesiumhydrosulfid** $Mg(SH)_2$ bildet, welches man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Wasser erhält, in welchem sich Magnesia suspendirt befindet.

Reagentien auf Magnesia. Die **Magnesia** wird in Lösungen dadurch erkannt, dass kohlensaures Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak keinen Niederschlag (Unterschied von Baryt, Strontian und Kalk), phosphorsaures Natron unter Zusatz von Ammoniak aber sogleich einen weissen, krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem Magnesium-Ammonium erzeugt. Ammoniak fällt aus neutralen Magnesiumsalzen die Hälfte des Magnesiums als Hydroxyd, während die andere Hälfte mit dem Ammoniak als Doppelsalz in der Lösung bleibt. Vor dem Löthrohre lässt sich die Magnesia dadurch nachweisen, dass die Probe mit salpetersaurer Kobaltsolution befeuchtet und stark geglüht, nach dem Erkalten eine fleischrothe Färbung annimmt.

Aluminium.

(Atomgewicht = 27,4; spec. Gewicht = 2,43).

Aluminium. Vorkommen, Eigenschaften und Darstellungsart.

Das Aluminium hat seinen Namen von der lateinischen Benennung des Alauns, *Alumen* und gehört nächst dem Silicium und Calcium zu denjenigen Substanzen, die man am häufigsten auf der Erdoberfläche antrifft. Es findet sich nur oxydirt in der Natur. Eine reine blanke Fläche des Metalles erscheint grauweiss von einem Farbenton, welcher zwischen der Farbe des Zinnes und jener des Zinkes liegt; es hat ein spec. Gewicht von 2,43, ist härter als Zinn, aber weicher als Zink und Kupfer, etwa eben so hart als Feinsilber; es hat einen starken Klang; es ist nicht sehr biegsam und bricht mit unebener, zackig feinkörniger Fläche; es ist leicht zu feilen, verstopft aber den Feilhieb wie Zinn oder Blei. Unter dem Hammer zeigt es sich geschmeidig, doch erhält es bei etwas starkem Austreiben Kantenrisse. Es lässt sich zu Blech auswalzen; das Blech ist leicht zerbrechlich, zeigt grosse Steifheit, jedoch keine auffallende Elasticität. Aluminiumblech von Papierdünne kann wiederholt hin- und hergebogen werden, ehe es zerbricht. Es lässt sich auch gleich dem Gold und Silber zu den dünnsten Blättern (Geschlagen Aluminium) ausschlagen, welche anstatt des Blattsilbers Anwendung finden. Es lässt sich nur schwer zu Draht ziehen. Es hält sich an der Luft sehr gut und erträgt selbst Glühhitze, ohne sich beträchtlich zu oxydiren, doch bildet sich auf der Oberfläche ein dünnes Häutchen von Thonerde, das beim Schmelzen und Giessen die Vereinigung der Metalltheilchen erschwert. Man wendet daher ein Flussmittel an, wozu sich Chlorkalium besonders eignet. Der Schmelzpunkt des Aluminiums liegt bei etwa 700°. In Salzsäure und Kalilauge löst es sich unter stürmischer Wasserstoffentwickelung. Salpetersäure ist ohne alle Einwirkung. Durch Quecksilber wird es nicht amalgamirt. Mit Kupfer bildet es die Aluminiumbronze, die gegenwärtig häufig angewendet wird. Die Darstellung des Aluminiums geschieht auf dieselbe Weise wie die des Magnesiums, durch Zersetzen des Chloraluminiums mittelst Natrium in der Hitze; es bildet sich Aluminium und Chloraluminium-Chlornatrium, welches letztere durch Auswaschen mit Wasser entfernt wird. Man erhält ferner das Aluminium durch Zersetzen von Kryolith ($AlFl_6$, 6 NaFl) mit Natrium in der Glühhitze und Ausziehen des Fluornatriums mit Wasser.

Oxydationsstufe des Aluminiums. Man kennt bis jetzt nur eine Oxydationsstufe des Aluminiums, nämlich das Aluminiumoxyd, die Alaunerde oder Thonerde.

Thonerde. Die Thonerde, Al_2O_3 findet sich in der Natur sehr häufig entweder rein oder in Verbindungen. Im reinen Zustande findet sie sich krystallisirt im Korund, Saphir und Rubin. Diese Mineralien sind blau, roth oder gelb, von lebhaftem Glasglanz, Natürliches Vorkommen. haben nach dem Diamant die grösste Härte und kystallisiren in Rhomboëdern. Ihr spec. Gewicht beträgt 3,89—4,0. Der Diamantspath und der Smirgel bestehen ebenfalls aus krystallisirter Thonerde mit etwas Kieselerde und verschiedenen Metalloxyden; beide werden als Polir- und Putzmittel benutzt. Mit Wasser verbunden findet sich die Thonerde als Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) $Al(OH)_3$ in dem Hydrargillit und in dem Diaspor AlO,OH, welcher letztere neuerdings zur Gewinnung des Aluminiums Anwendung findet. Mit Eisenoxyd gemengt findet sich das Thonerdehydrat in grosser Menge in dem Mineral Bauxit. Die Thonerde Eigenschaften der künstlichen Thonerde. im reinen Zustande erscheint als weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, das Wasser begierig aufsaugt, sich aber darin nicht löst. Es klebt an der Zunge. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die Thonerde zuerst zu einem weissen Email, dann zu einem vollkommen farblosen Glase, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Sie löst sich im nicht geglühten Zustande in Säuren; nachdem sie aber geglüht worden ist, löst sie sich nicht mehr und ist nach Brezelius in eine andere Modification übergegangen. Die unlösliche Modification wird dadurch wieder löslich, dass man dieselbe mit ätzenden Alkalien oder zweifachschwefelsaurem Kalium zusammenschmilzt oder längere Zeit mit starken Säuren digerirt.

Eigenschaften des Thonerdehydrates. Das Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) $Al(OH)_3$ ist im frischgefällten Zustande eine gallertartige, durchscheinende Masse, die beim Trocknen sehr schwindet und dann einen gummiartigen Körper darstellt. Das Hydrat löst sich leicht in Säuren, Kali und Natron, aber nicht in Ammoniak. Eine Lösung des Anwendung in der Färberei. Aluminiumhydroxyd in Natron- oder Kalilauge setzt nach einiger Zeit Krystalle ab. Das Aluminiumhydroxyd ist in Chloraluminium und essigsaurem Aluminium löslich. Bringt man diese Lösungen auf den Dialysator, so geht (nach der Beobachtung von W. Crum 1853) Chloraluminium oder das Aluminiumacetat durch die Membran und es bleibt in Wasser lösliches Aluminium-

hydroxyd auf dem Dialysator zurück. Eine solche Lösung ist nicht haltbar; nach einiger Zeit coagulirt sie, indem sich das Aluminiumhydroxyd im unlöslichen gelatinösen Zustande ausscheidet. Das Aluminiumhydroxyd hat die Eigenschaft, organische Stoffe, z. B. Farbestoffe an sich zu ziehen und mit denselben Verbindungen einzugehen. Wenn man die Lösung eines Farbestoffes, z. B. die Abkochung von Fernambukholz, mit einer Thonerdesalzlösung versetzt und zu derselben etwas Ammoniak giesst, damit die als Aluminiumhydroxyd gefällt werde, so schlägt sich mit dem Aluminiumhydroxyd aller Farbestoff nieder und bildet nach dem Trocknen eine mehr oder minder intensiv gefärbte Masse, die unter dem Namen Lack, Lackfarbe im Handel vorkommt. Dasselbe geschieht, wenn man eine solche Farbestofflösung mit Aluminiumhydroxyd zusammenschüttelt. Bringt man baumwollene Zeuge in eine Lösung von essigsaurem Aluminium, so verbindet sich die Baumwollenfaser mit der Thonerde; man nennt dann das Zeug gebeizt oder mordancirt; zieht man darauf das Zeug durch eine Farbenbrühe, so bildet sich eine dauerhafte Verbindung des Farbstoffes mit der Thonerde und der Baumwollenfaser, und das Zeug wird gefärbt. Darauf beruht die Anwendung der Thonerdesalze in der Färberei.

Verhalten der Thonerde als Säure.

Die Thonerde verhält sich gegen starke Basen als Säure und bildet mit denselben die thonsauren Salze oder Aluminate. Wir finden dieselben häufig in der Natur, wo sie den Spinell Al_2MgO_4, den Gahnit Al_2ZnO_4 u. s. w. bilden. Bei diesen Mineralien kommt es häufig vor, dass ein Theil des electropositiven Bestandtheils durch einen oder mehrere isomorphe Körper (siehe Seite 26) ersetzt worden ist; so findet sich in dem erwähnten Gahnit, das Zink oft ersetzt durch Eisen und Magnesium.

Darstellung der Thonerde.

Man erhält die Thonerde durch starkes Glühen des Ammoniakalaunes, der aus Schwefelsäure, Wasser, Ammoniak und Thonerde besteht; die drei ersten Körper entweichen und reine Thonerde bleibt zurück. Man stellt sie ferner dar, indem man gewöhnlichen Alaun in Wasser löst und mit überschüssigem kohlensauren Ammon fällt; der längere Zeit mit kohlensaurem Ammon digerirte Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Aus dem Kryolith erhält man sie durch Aufschliessen desselben mit Kalk, wobei sich unlösliches Fluorcalcium und Natrium-Aluminat (Thonerde-Natron) in Lösung bildet, welches letztere durch Kohlensäuregas in kohlensaures Natrium und in Aluminiumhydroxyd zerlegt wird.

Verbindungen der Thonerde und des Aluminiums. Ausser den oben erwähnten Verbindungen, in welchen das Aluminiumoxyd die Stelle der Säure einnimmt, verhält sich in den meisten Fällen das Aluminiumoxyd als Base und bildet mit Säuren die Aluminium- oder Thonerdesalze (zum Unterschiede von den thonsauren Salzen oder Aluminaten). Die löslichen Salze reagiren, weil das Aluminiumoxyd als schwache Base die Säuren nicht vollständig neutralisirt, sauer und haben einen süsslich zusammenziehenden Geschmack. Das Aluminiumoxyd hat grosse Neigung Doppelsalze zu bilden. Mit der Kohlensäure geht es keine Verbindung ein; setzt man zu Alaun kohlensaures Ammoniak, so wird Aluminiumhydroxyd gefällt; es bildet sich schwefelsaures Ammoniak und Kohlensäure entweicht gasförmig. Unter den zahlreichen Verbindungen der Thonerde sind anzuführen der Alaun und der Feldspath, so wie die Zersetzungsproducte des letzteren, die Thonarten und das Kaolin. Unter den Verbindungen des Aluminiums führen wir an das Chlor- und das Fluoraluminium.

Alaun. Die Verbindung des Aluminiums mit Schwefelsäure kommt als basisches Salz in dem Mineral, dem Aluminit $(AlO)_2SO_4 + 9H_2O$ vor; er ist nur insofern in Betracht zu ziehen, als er zur Alaunfabrikation dient. Wenn man Thon (kieselsaures Aluminium) mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so erhält man ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung des neutralen schwefelsauren Aluminium $(SO_4)_3Al_2 + 18H_2O$, das sich schon in der Natur als Davyt findet. Vermischt man eine Lösung von neutralem schwefelsaurem Aluminium mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kalium, so erhält man als krystallinisches Pulver ein Doppelsalz, das unter dem Namen Alaun *(Alumen)* bekannt ist und die Formel:

$$AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$$

hat. Der Alaun, den man zum Unterschiede von den anderen Alaun-

Kalialaun. Vorkommen. sorten Kalialaun nennt, kommt schon in der Natur als secundäres Product in Gestalt von Auswitterungen namentlich in vulkanischen Gegenden vor, in welchen schwefligsaure Dämpfe auf Gesteine einwirken, welche Thonerde und Kali enthalten; er wird aber meistens künstlich dargestellt. Der natürliche Alaun führt den Namen Alaunstein, findet sich bei Tolfa im Kirchenstaate und in Ungarn und hat die Formel $(AlO)KSO_4 + (AlO)_2SO_4 + 3H_2O$.

Eigenschaften. Der Alaun krystallisirt in regulären Oktaëdern, die ohne Farbe, luftbeständig, von süsslich zusammenziehendem Geschmacke sind und in ihrer Lösung sauer reagiren. In der Wärme schmilzt der Alaun in seinem Krystallwasser, bläht sich beträchtlich auf und verliert ausser sämmtlichem Wasser auch etwas Schwefelsäure. Durch längeres Schmelzen bildet er dann eine weisse, undurchsichtige, schwammige Masse, die unter dem Namen des gebrannten Alauns (*Alumen ustum*) bekannt ist und als Mittel zum Wegbeizen des wuchernden Fleisches angewendet wird. Der gebrannte Alaun löst sich nur schwierig in Wasser. Der Alaun löst sich leicht in kaltem Wasser, in grösserer Menge in warmem. Mit Kohle geglüht bildet der Alaun eine pyrophorische Masse, die aus einem Polysulfuret des Kaliums, aus Thonerde und Kohle besteht.

Neutraler Alaun. Wenn man zu einer Alaunlösung kohlensaures Kalium oder Natrium in kleinen Portionen setzt, so löst sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auf, und man erhält eine nicht sauer reagirende Lösung von sogenanntem neutralen Alaun, die besonders in der Färberei einer gewöhnlichen Alaunlösung vorgezogen wird. Aus der Lösung des neutralen Alauns scheidet sich der Alaun in Würfelform als kubischer Alaun aus, und es fällt zu gleicher Zeit unlöslicher Alaun zu Boden, der als eine Verbindung von einem Molekül Alaun mit zwei Molekülen Aluminiumhydroxyd zu betrachten ist.

Darstellung des Alauns. Der Alaun wird auf sehr verschiedene Weise erhalten; die wichtigsten Methoden bestehen darin: 1) den Alaunstein, der das Product der Einwirkung von vulkanischer schwefliger Säure auf trachytische Gesteine ist, zu glühen und die geglühte Masse monatelang der atmosphärischen Luft auszusetzen und von Zeit zu Zeit mit Wasser zu befeuchten. Die verwitterte Masse wird darauf mit Wasser ausgelaugt und die Flüssigkeit abgedampft, wodurch man Alaunkrystalle erhält. Das vorherige Glühen des Aluminits hat zum Zweck, den Theil der Thonerde, der sich als Thonerdehydrat in dem Mineral befindet, abzuscheiden; dadurch erhält das Mineral die Eigenschaft, sich in Wasser zu lösen. Das Glühen darf nicht zu lange Zeit fortgesetzt werden, weil sich sonst auch der Alaun zersetzen würde. Ein anderes Verfahren der Darstellung des Alauns besteht 2) darin, die Alaunerde oder den Alaunschiefer, welcher aus Thon, Braunkohle und Zweifach-Schwefeleisen besteht, an der Luft verwittern zu lassen; durch das Verwittern oxydirt sich das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenvitriol, während

ein Theil des Schwefels unverändert bleibt. Durch Rösten der halbverwitterten Masse wird der Oxydationsprocess beschleunigt. Zu diesem Zwecke macht man Haufen, schichtenweise abwechselnd von Alaunerzen und Holz und zündet darauf, ähnlich wie bei der Meilerverkohlung, den Haufen an. Die Verbrennung geht langsam vor sich; als Verbrennungsproducte werden gebildet schwefelsaures Aluminium, etwas schwefelsaures Kalium, von dem Kali des Holzes herrührend, und eine mehr oder minder grosse Quantität Eisenvitriol. Ist die Menge des letzteren Salzes bedeutend, so dampft man die durch Auslaugen der verbrannten Masse erhaltene Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade ab, um den Eisenvitriol durch Herauskrystallisiren zu gewinnen. Aus der Flüssigkeit fällt man dann den Alaun, indem man eine Lösung von schwefelsaurem Kalium, oder bei überschüssiger Schwefelsäure von Chlorkalium, oder, wenn man Ammoniakalaun gewinnen will, von schwefelsaurem Ammoniak hinzusetzt. Der Alaun scheidet sich dann als weisses, krystallinisches Pulver, als sogenanntes Alaunmehl aus, das aufgelöst und durch Erkalten der Lösung in krystallisirten Alaun verwandelt wird. Eine andere Methode beruht 3) darauf, dass man Thon glüht, um das darin enthaltene Eisenoxyd unlöslich zu machen, die geglühte und gepulverte Masse mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und dann mit Wasser auslaugt; die erhaltene Flüssigkeit wird wie bei der vorhergehenden Methode mit schwefelsaurem Alkali gefällt. 4) In neuerer Zeit stellt man auch Alaun aus dem Kryolith ($AlFl_3$, $3 NaFl$) durch Aufschliessen desselben mit Kalk oder Schwefelsäure dar. Im ersteren Falle, welcher der gewöhnliche ist, bildet sich unlösliches Fluorcalcium und lösliches Natrium-Aluminat, welches letztere durch Kohlensäuregas in kohlensaures Natrium- und Aluminiumhydroxyd zerlegt wird. Das Aluminiumhydroxyd wird durch Schwefelsäure in schwefelsaures Aluminium übergeführt und als solches verwendet oder durch schwefelsaures Kalium in Alaun umgewandelt. Man hat auch vorgeschlagen, Feldspath und andere Thonerde und Kali enthaltende Mineralien, behufs der Alaunfabrikation mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln.

Römischer Alaun. Der im Handel vorkommende römische Alaun, durch Verarbeitung des Alaunsteins erhalten, besteht aus röthlich gefärbten Stückchen, die ihre Färbung einem geringen Gehalte an Eisenoxyd verdanken.

Ammoniakalaun. Der Ammoniakalaun $Al(NH_4)(SO_4)_2 + 12 H_2O$ hat gleiche Zusammensetzung wie der Kalialaun, das Kalium des

letzteren ist nur durch das mit dem Kalium isomorphe Ammonium (NH_4) vertreten. Der Ammoniakalaun findet sich schon fertig gebildet in einem Braunkohlenlager bei Tschermig in Böhmen in krystallinischen Stücken. Er wird dargestellt, indem man die nach den oben angegebenen Methoden erhaltenen Lösungen von schwefelsaurem Aluminium mit schwefelsaurem Ammoniak fällt. Der Ammoniakalaun hat mit dem Kalialaun die meisten Eigenschaften gemein, bei starkem Glühen hinterlässt er aber nicht gebrannten Alaun, sondern reine Thonerde. Der jetzt im Handel vorkommende Alaun ist sehr häufig ein Gemenge von Kali- und Ammoniakalaun.

Natriumalaun. Auch vermittelst schwefelsauren Natriums lässt sich aus der schwefelsauren Aluminiumlösung ein Natriumalaun $AlNa(SO_4)_2 + 12H_2O$ erhalten, in welchem das Kalium oder Ammonium durch Natrium vertreten ist. Der Natriumalaun hat alle Eigenschaften des Kaliumalauns, verwittert aber an der Luft sehr leicht und kann seiner Leichtlöslickeit wegen nur schwer in Krystallen erhalten werden.

Anwendung des Alauns. Der Alaun dient in der Färberei und Zeugdruckerei als Beizmittel (Mordant), in der Weissgerberei, in der Papierfabrikation zur Herstellung des unlöslichen Leims, als Klärungsmittel vieler Flüssigkeiten und zur Darstellung vieler Thonerdepräparate.

Feldspath. Der Feldspath (Orthoklas) ist unstreitig die wichtigste Thonerdeverbindung. Er ist ein Doppelsalz, bestehend aus kieselsaurem Aluminium und kieselsaurem Kalium. Seine Zusammensetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$Si_3O_8AlK_2$$

mit 65,4 Kieselerde, 18 Thonerde und 16,6 Kali. Der Feldspath findet sich in der Natur in grösster Menge und bildet einen Gemengtheil des Granits und des Gneiss mithin der Gebirgsarten, welche einen wesentlichen Theil der Erdoberfläche ausmachen. Indem der in dem Boden enthaltene Feldspath unter dem Einflusse der Feuchtigkeit und der Kohlensäure der Atmosphäre verwittert, wird kieselsaures Kali frei, dessen Kali von den Pflanzen aufgesogen wird und als die Urquelle des grössten Theiles des in der Technik angewendeten Kalis anzusehen ist. Das zurückbleibende kieselsaure Aluminium bildet den sogenannten Thon, der weiter unten betrachtet werden soll. Ist das Kalium in dem Feldspath durch Natrium vertreten, so heisst das Mineral Albit oder Natriumfeldspath. In dem Calciumfeldspath (dem Anorthit und dem Labrador) ist das Kalium durch Calcium und zum Theil auch durch Natrium ersetzt.

Thonarten. Die verschiedenen in der Industrie angewendeten Thonarten gehören, wie schon angeführt worden ist, zu den secundären Gebilden unsers Erdkörpers, entstanden durch die Zersetzung früher vorhandener und primitiver Gesteine. Es ist deshalb nicht möglich, die charakteristischen Kennzeichen derselben genau anzugeben, da unzählig viele Uebergänge und Varietäten existiren. Der wesentliche Bestandtheil derselben ist kieselsaures Aluminium. Der Kaolin oder Porzellanerde. am Orte seiner Entstehung lagernde Thon giebt mit Wasser angerührt eine nur sehr wenig plastische Masse; der Anwendung wegen nennt man diese Thonart Porzellanerde oder Kaolin. Wenn dieselbe durch Ueberschwemmungen fortgerissen und wieder abgelagert wird, so bildet die wieder abgelagerte Porzellanerde Plastischer Thon. den eigentlichen oder den plastischen Thon, welcher mit Wasser die bekannte knetbare Masse bildet. Auch die reinsten Thonarten enthalten ausser kieselsaurem Aluminium etwas kohlensaures Calcium und Eisenoxyd; je nach ihrer Reinheit und ihrer Anwendung führen die Tone die Namen: Porzellanthon, Pfeifenthon, feuerfester Thon, Fayencethon, Kapselthon, Töpferthon, Ziegelthon. Ist kohlensaures Calcium in vorherrschender Menge vorhanden, so nennt man den Thon Mergel, bei Gegenwart von Sand Lehm.

Thonwaaren. Auf der Eigenschaft des Thones, mit Wasser angefeuchtet eine plastische Masse zu bilden, die sich zu den verschiedensten Gegenständen verarbeiten lässt, beruht die Fabrikation der Thonwaaren. Man theilt die Thongeschirre in zwei Klassen, in die Porzellanarten und in die eigentlichen Thonwaaren.

Porzellan. Die Porzellanarten bestehen aus Kaolin oder einem mit Feldspath, Gyps u. s. w. gemengten Thone und zugesetzter Kieselerde, so dass die Zusammensetzung der Masse auf 74 Th. geschlämmte Porzellanerde, 22 Th. geschlämmten Feldspath und 4 Th. gewöhnlichen Thon beträgt. Das Porzellan wird bei einer Temperatur gebrannt, bei welcher die Masse weich wird und eine angehende Schmelzung erleidet. Das Porzellan unterscheidet sich von allen anderen Thonwaaren dadurch, dass es glasartigen Bruch zeigt, durchscheinend ist, nicht an der Zunge klebt, grössere Festigkeit besitzt und Temperaturwechsel leichter verträgt. Gewöhnlich ist das Porzellan mit einem Ueberzug, der sogenannten Glasur bekleidet. Nicht glasirtes Porzellan wird Biscuit genannt. Die Glasur besteht aus einer feldspathhaltigen Masse, die im feingepulverten Zustande mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wird. Die angefertigten

und gelinde gebrannten Porzellangefässe werden in diesen Brei getaucht und nach dem Trocknen gebrannt. Durch das Brennen schmilzt die Glasurmasse oberflächlich mit dem Porzellan zusammen und dringt bis zu einer gewissen Tiefe in dasselbe ein. Auf dem Bruche ist kein Unterschied zwischen der Masse und der Glasur zu bemerken.

Eigentliche Thonwaaren.

Zu der zweiten Klasse gehören alle diejenigen Thonwaaren, bei denen während des Brennens nur ein Zusammensintern in der Masse stattfindet; sie sind deshalb porös, haben erdigen Bruch und lassen, wenn sie nicht glasirt sind, Wasser hindurchsickern.

Fayence.

Die beste Gattung dieser Klasse ist die Fayence oder das englische Steingut; zu der Fabrikation dieser Waaren benutzt man möglichst eisenfreien Thon, damit derselbe während des Brennens nicht gelb werde. Zur Glasur wendet man ebenfalls ein Glas ein, das aus Kieselerde, Kali und Bleioxyd (Mennige) besteht. Bei eisenhaltigem, beim Brennen gelbwerdendem Thon wendet man eine Zinnoxyd enthaltende Glasur an, welche weiss und emailartig ist und die Farbe der Masse nicht durchscheinen lässt.

Ordinäre Thonwaare.

Zu der Fabrikation des ordinären Töpfergeschirrs benutzt man gewöhnlich eisenhaltigen Thon, zu welchem man, um das Zusammenziehen (das Schwinden) während des Brennens zu vermindern, Sand setzt. Die gewöhnlichste Töpferglasur ist ein Thonerde-Bleiglas.

Steinzeug.

In der Mitte zwischen dem Porzellan und den eigentlichen Thonwaaren steht das Steinzeug, welches sich indessen den dichten Thonwaaren anschliesst. Die beste Sorte desselben ist das Wedgwood, das aus Kaolin, plastischem Thon und dem cornish stone als Fluss besteht. Der grössere Theil der feinern Steinzeugmassen erhält keine Glasur; bei einigen gefärbten Massen entsteht dieselbe von selbst. Meistens ist die Glasur auf Steinzeug nicht wesentlich, weil dieselben dicht und glasig genug sind, um nichts hindurchzulassen oder abzufärben. Eine sehr einfache und interessante Weise des Glasirens ist die mit Kochsalz. Letzteres wird in

Glasiren mit Kochsalz.

kleinen Portionen in den Brennofen, in welchem sich das zu brennende Geschir befindet, geworfen. Die Einwirkung entsteht durch die Zersetzung des Kochsalzes, dessen Chlor sich mit dem Wasserstoff des darin mechanisch eingeschlossenen Wassers zu Salzsäure verbindet, welche gasförmig entweicht, während das Natrium sich mit der Kieselerde an der Oberfläche der Geschirre verbindet, und darauf schmilzt.

Die Beschreibung der Verarbeitung des Thones zu Backsteinen, Dachziegeln, Drainröhren u. dgl. gehört dem Gebiete der Technologie an.

Ultramarin. Die unter dem Namen Ultramarin bekannte schöne blaue Farbe besteht im Wesentlichen aus Kieselsäure, Thonerde, Natrium und Schwefel. Sie findet sich schon in der Natur in dem Lasurstein *(Lapis lazuli)*, aus welchem sie früher durch Feinreiben und Schlämmen des Minerals dargestellt wurde. Jetzt stellt man das Ultramarin fabrikmässig dar, indem man Porzellanthon, schwefelsaures oder kohlensaures Natrium, Kohle und Schwefel auf einander einwirken lässt. Bei der Herstellung der Mischung (des Salzes) gelten folgende drei Vorschriften:

	I.	II.	III.
Porzellanthon	100	100	100
Calcinirtes Glaubersalz	100	—	41
Calcinirte Soda	—	100	41
Kohle	17	12	17
Schwefel	—	60	13

Arbeitet man mit Anwendung von Glaubersalz, so glüht man dasselbe mit Kohle, das entstandene Schwefelnatrium wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefel gesättigt, um Fünffach-Schwefelnatrium zu bilden: die Lösung wird mit geschlämmtem Thon oder Porzellanerde, die man möglichst eisenfrei anwendet, versetzt, zur Trockne abgedampft und die gepulverte Masse in geeigneten Glühgefässen mehrere Stunden lang geglüht. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser ausgezogen, der unlösliche grünlichblaue Rückstand (grünes Ultramarin) getrocknet und in Thonmuffeln in beginnender Rothglühhitze unter Zusatz von gepulvertem Schwefel geröstet (abgebrannt), bis die blaue Farbe eingetreten ist. Nach Erzielung der blauen Farbe wird das Ultramarin ausgewässert, fein gerieben, getrocknet und gesiebt. Das Ultramarin besteht ungefähr aus 40 Kieselsäure, 30 Thonerde, 22 Natron und 8 Schwefel und Schwefelsäure. Das Ultramarin lässt sich betrachten als ein Doppelsalz, bestehend aus kieselsaurem Salz und schwefelsaurem Salz, wie es z. B. in den Mineralien: Hauyn, Nosean, Ittnerit, Skolopsit u. s. w. vorkommt, in welchen aber der an Natrium gebundene Sauerstoff durch eine aequivalente Menge Schwefel ersetzt worden ist. Ein Theil des Schwefels ist als Schwefelmetall, ein anderer Theil als unterschwefligsaure Verbindung vorhanden. Nach einer in neuester Zeit aufgestellten Ansicht (von W. Stein in Dresden) sei schwarzes Schwefelaluminium in

molekularer Vertheilung die Ursache der blauen Farbe des Ultramarins. Ueber die wahre Constitution des Ultramarins ist trotz vielfach aufgestellter Hypothesen bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt. — Das Ultramarin wird als Anstrichfarbe, sowie in dem Kattun- und Tapetendruck und zum Bläuen des Papiers, der Stärke, des Zuckers, der Stearinkerzen, zum Bleichen der Baumwolle und des Leinenzeugs u. s. w. benutzt. Bei seiner Anwendung ist zu berücksichtigen, dass es durch Säuren, selbst durch Essig, auch schon durch Alaun, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff seine Farbe verliert.

Choraluminium. Das Chloraluminium $AlCl_3$ (oder Al_2Cl_6) erhält man durch Behandeln eines glühenden Gemenges von Thonerde und Kohle mit Chlorgas. Es bildet eine blättrig krystallinische Masse von blassgrünlichgelber Farbe, die an der Luft raucht und zerfliesst. Es löst sich mit Leichtigkeit in Wasser, lässt sich aber aus dieser Lösung nicht wieder erhalten, da die Lösung beim Abdampfen Salzsäure giebt und Thonerde hinterlässt. Mit Chlornatrium geht es eine Verbindung ein, und bildet das Chloraluminium-Chlornatrium $AlCl_3$, NaCl, welches man als krystallinisches Sublimat durch Behandeln eines glühenden Gemenges von Thonerde, Kochsalz und Kohle erhält. Aus dieser Verbindung wird mittelst Natrium das Aluminium im Grossen dargestellt.

Fluoraluminium. Unter den Verbindungen des natürlichen Fluoraluminiums ist anzuführen der Topas, ein bekannter Edelstein, der aus Fluoraluminium, Fluorsilicium und kieselsaurem Aluminium besteht: und der Kryolith ($AlFl_3$, 3 NaFl), ein Mineral, das sich massenhaft in Grönland findet und seit einigen Jahren auf Aluminium, schwefelsaures Aluminium, Alaun und kohlensaures Natrium verarbeitet wird.

Schwefelaluminium. Das Schwefelaluminium Al_2S_3 bildet sich durch Verbrennen von Aluminium in Schwefeldampf oder auch durch Weissglühen von Thonerde in Schwefelkohlenstoffdampf. Es erscheint als ein schwarzer graphitähnlicher Körper, welcher an der Luft und in Wasser sich in Schwefelwasserstoff und Aluminiumhydroxyd zerlegt. Das Schwefelaluminium soll (nach W. Stein) die Ursache der blauen Farbe des Ultramarins sein.

Reagentien auf Thonerde. Thonerde wird dadurch nachgewiesen, dass in ihren Lösungen durch kohlensaure Alkalien und Aetzammoniak ein gallertartiger Niederschlag entsteht, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löst. Kalium bewirkt denselben Nieder-

schlag; derselbe löst sich aber im überschüssigen Kali zu Kalium-Aluminat. Durch Ammonsulfhydrat (Schwefelammon) wird die Thonerde aus ihren Lösungen als Hydrat gefällt. Aus der Lösung der Thonerde in Kali wird dieselbe durch Salmiak als Hydroxyd gefällt. In einer Verbindung lässt sich die Thonerde vor dem Löthrohre entdecken, indem man die Probe auf der Kohle glüht, mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und abermals glüht. Die Thonerde giebt sich durch eine entstehende, erdige, schöne blaue Masse zu erkennen, die aus Kobalt-Aluminat (Kobaltultramarin) besteht.

Neun weniger wichtige Metalle.

Neun weniger wichtige Metalle: Beryllium oder Glycium, Zirkonium, Yttrium, Erbium, Thorium, Lanthan, Didym und Cer.

Beryllium.

Das Beryllium oder Glycium Be (Atomgewicht = 9,4) kommt als Beryllerde BeO in Verbindung mit Kieselsäure und Thonerde in dem Beryll und Smaragd (Aquamarin) in dem Chrysoberyll, in dem Euklas und in dem Phenakit vor. Das Beryllium, durch Reduction von Chlorberyllium mit Natrium erhalten, ist ein weisses Metall von 2,1 spec. Gewicht, lässt sich schmieden und walzen, schmilzt bei niedriger Temperatur als das Silber, ist luftbeständig und zersetzt das Wasser selbst in der Weissglühhitze nicht. Durch verdünnte Säuren wird es leicht gelöst.

Die Beryllerde oder das Berylliumoxyd (auch Glycinerde BeO) hat mit der Thonerde grosse Aehnlichkeit; die chemischen Eigenschaften der Beryllerdesalze sind ziemlich dieselben wie die der Thonerdesalze; die Beryllerde wird aus ihren Lösungen durch dieselben Reagentien gefällt. Die Beryllerde unterscheidet sich aber von der Thonerde dadurch, dass sie durch kohlensaures Ammoniak aus ihren Lösungen zwar gefällt, in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels aber wieder aufgelöst wird, während sich die Thonerde in kohlensaurem Ammoniak nicht löst. Auch in siedender Salmiaklösung ist Beryllerde löslich, Thonerde nicht. Das verschiedene Verhalten beider Erden zur Kobaltlösung vor dem Löthrohre — Beryllerde wird nämlich nicht verändert, während Thonerde blau gefärbt wird — kann ebenfalls zum Unterscheiden beider dienen.

Zirkonium.

Das Zirkonium Zr (Atomgewicht = 89,6) kommt als Zirkonsäure ZrO_2 mit Kieselsäure verbunden in dem Zirkon und Hyacinth vor, welche beide die Formel $ZrSiO_4$ haben; ferner in dem Malakon $3 ZrSiO_4 + H_2O$. Nach Svanberg ist das, was man bis jetzt für Zirkonerde gehalten hat, ein Gemenge von mehreren

Oxyden noch unbekannter Elemente. Das eine der letztern wurde von diesem Chemiker Norium No genannt.

Yttrium Y. Erbium E. Terbium T. In dem Gadolinit, einem feldspathartigen Minerale Scandinaviens, findet sich eine eigenthümliche Erde, die nach ihrem Fundorte Ytterby Yttererde genannt wurde. Diese Erde ist aber, wie neuere Untersuchungen ergeben haben, ein Gemenge mehrerer Oxyde, unter denen drei, bisher noch unbekannten Metallen angehören; diese Metalle sind das Yttrium Y und als Oxyd die eigentliche Yttererde, das Terbium T und als Oxyd die Terbinerde, und das Erbium E und als Oxyd die Erbinerde. Sie kommen ferner vor im Orthit und Ytterotantalit. (Nach Popp sollen jedoch Erbium und Terbium als Elemente gar nicht existiren.)

Thorium. Das Thorium Th findet sich in der Thorerde, welche an Kieselsäure gebunden und in dem Thorit und Orangit (beide bestehen aus kieselsaurem Thorium), an Tantalsäure gebunden im Pyrochlor vorkommt. Sie erscheint als ein weisses Pulver und hat das hohe spec. Gewicht von 9,4.

Lanthan, Didym, Cer. Die drei Metalle Lanthan La, Didym D und Cer Ce finden sich als Oxyde im Cerit, im Allanit und Orthit, Silicaten der drei Oxyde, ferner in dem Gadolinit, einem Silicat von Lanthan, Yttrium, Beryllium und Eisen und in dem Fluocerit. Ueber die Metalle der drei Erden ist nicht viel bekannt. Das Cer bildet mit Sauerstoff das Ceroxydul CeO, dessen Salze farblos und das Ceroxyd Ce_2O_3, dessen Salze röthlichgelb gefärbt sind. Das Lanthan (dessen Existenz als Element in neuerer Zeit bezweifelt wird) giebt mit Sauerstoff das Lanthanoxyd LaO, welches mit Säure farblose Salze bildet. Das Didym bildet ein basisches Oxyd DiO, dessen Salze rosenroth sind, und ein Superoxyd DiO_2, welches als ein braunes Pulver erscheint und durch Säuren zerlegt wird.

Mangan (Mn).

(Atomgewicht = 55; spec. Gew. = 7,138 bis 7,206.)

Mangan. Vorkommen und Eigenschaften. Das Mangan gehört zu den Metallen, welche sich zwar nicht in grosser Menge, doch ausserordentlich verbreitet in der Natur finden. Es kommt niemals gediegen, sondern oxydirt in der Asche von Pflanzen, in den Knochen und dem Blute, in vielen Mineralien vor, und macht einen fast steten Begleiter des

Eisens aus. Diejenigen Mineralien, in welchen das Mangan einen Hauptbestandtheil ausmacht, werden Manganerze genannt, die wichtigsten derselben sind der Pyrolusit oder das Graumanganerz (Braunstein) MnO_2, der Braunit Mn_2O_3, der Hausmannit Mn_3O_4, der Manganit $H_2Mn_2O_4$, der Crednerit $3\,CuO, 2\,Mn_2O_3$, der Psilomelan $(Ba\,Mn)Mn_2O_5 + H_2O$, der Manganspath $MnCO_3$, der Mangankiesel $MnSiO_3$ und der Manganglanz MnS. Das Mangan wird als Metall nie angewendet. Es ist von röthlich weisser, dem Wismuth ähnlicher Farbe, spröde und von feinkörnigem Bruche. Es ist sehr hart, härter selbst als gehärteter Stahl, und einer sehr hohen Politur fähig. Es wird vom Magnet nicht angezogen und ist ohne Einwirkung auf die Magnetnadel. Concentrirte Schwefelsäure löst das Mangan beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure. Verdünnte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung. In Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure löst es sich sehr leicht auf.

Darstellung des Mangans.

Man stellte das metallische Mangan ehedem dar, indem man ein Oxyd des Mangans mit Kohle und Oel mischte und in einem Gebläseofen der heftigsten Hitze aussetzte. Das Oel dient seines Kohlenstoffgehaltes wegen nur zur Beschleunigung der Reduction. Das so erhaltene Mangan enthält immer Spuren von Kohlenstoff und Silicium; letzteres rührt von der Asche der Holzkohle her. Reiner erhält man das Metall, wenn Manganoxydul mit Zuckerkohle in einem Kreidetiegel der höchsten Temperatur eines Gebläseofens ausgesetzt wird oder am einfachsten durch Reduction von Manganchlorür mit Natrium.

Oxydationsstufen des Mangans.

Das Mangan ist dasjenige unter allen Metallen, welches sich in den meisten Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbindet; man kennt sechs solcher Verbindungen, von denen sich die eine als Säure verhält. Diese Verbindungen sind folgende:

das Manganoxydul	MnO	$= MnO$	$= Mn_6O_6$,
das Manganoxyd-oxydul	$MnO_{1\,1/3}$	$= Mn_3O_4$	$= Mn_6O_8$,
das Manganoxyd	$MnO_{1\,1/2}$	$= Mn_2O_3$	$= Mn_6O_9$,
das Mangansuperoxyd	MnO_2	$= MnO_2$	$= Mn_6O_{12}$,
die Mangansäure	MnO_3	$= MnO_3$	$= Mn_6O_{18}$,
die Uebermangansäure	$MnO_{3\,1/2}$	$= Mn_2O_7$	$= Mn_6O_{21}$.

Die erste Reihe der Formeln zeigt die Menge des Sauerstoffs auf ein Atom Mangan, und die zweite Reihe die gebräuchlichen Formeln dieser Verbindungen. Die dritte Reihe soll die Beziehungen dieser verschiedenen Verbindungen unter einander deutlicher machen.

Manganoxydul. Das Manganoxydul MnO kommt in der Natur nie rein, sondern mit Kieselsäure im Mangankiesel und mit Kohlensäure im Manganspath vor. Im reinen Zustande bildet es ein graugrünes Pulver, das sich an der Luft schnell oxydirt und sich beim Erwärmen in derselben schon von selbst entzündet. Als Hydrat ist es weiss, aber nur sehr wenig stabil, an der Luft färbt es sich sehr schnell braun und geht in Manganoxyduloxydhydrat über. Man stellt das Manganoxydul dar, indem man über erhitztes Mangansuperoxyd oder über jedes andere Oxyd Wasserstoffgas so lange leitet, als sich noch Wasser bildet, das entstandene Oxydul in der mit Wasserstoff angefüllten Röhre erkalten lässt, und dann schnell in Gläser verschliesst. Indem sich hier der Wasserstoff eines Theils des in dem Oxyde enthaltenen Sauerstoffs bemächtigt, bildet sich Wasser und es bleibt die niedrigste Oxydationsstufe, das Oxydul, zurück. — Eine andere Methode besteht darin, Manganchlorür (MnCl) mit kohlensaurem Natrium (Na_2CO_3) und Salmiak zusammenzuschmelzen, indem zuerst beide Substanzen auf einander einwirken, bildet sich Chlornatrium und kohlensaures Mangan, denn:

$$MnCl_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + MnCO_3.$$

Letztere Verbindung verliert aber bei längerem Glühen den Kohlenstoff der Kohlensäure und auch einen Theil des Sauerstoffs derselben, und es bleibt Manganoxyd-oxydul zurück. Indem der Wasserstoff des Salmiaks auf diese Verbindung einwirkt, bildet sich Wasser und Manganoxydul ($Mn_3O_4 + H_2 = 3\,MnO + H_2O$). Als Hydroxydul erhält man das Manganoxydul, indem man zu der neutralen Lösung eines Manganoxydulsalzes Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak setzt; es erscheint als weisser Niederschlag, der an der Luft schnell ins Braune oder Schwarzbraune übergeht.

Manganoxyd-oxydul. Das Manganoxyd-oxydul $Mn_3O_4 = MnO, Mn_2O_3$ findet sich in dem Mineral Hausmannit oder Schwarzmanganerz. Es entsteht, wenn irgend eine andere Oxydationsstufe des Mangans heftig geglüht wird; wir sahen es schon sich bilden bei Gelegenheit der Darstellung des Sauerstoffs aus dem Braunstein durch blosses Erhitzen.

Manganoxyd. Das Manganoxyd Mn_2O_3 kommt wasserfrei und krystallisirt in dem Braunit, nicht krystallisirt in dem Hartmanganerz und als Hydroxyd in dem Manganit (H_2MnO_4) vor. Diese Verbindung kann künstlich ganz rein nur schwierig dargestellt werden. Berzelius schreibt vor, schwefelsaures Mangan mit salpetersaurem Barium zu fällen und das entstandene salpetersaure

Mangan gelinde zu glühen; es bleibt reines Oxyd zurück. Mit Säure zusammengebracht, zerfällt es in Oxydul, das sich löst, und in Superoxyd, das sich ausscheidet. Das Hydroxyd kommt als Manganit häufig mit dem Braunstein (MnO_2) verbunden vor, es unterscheidet sich von dem letzteren durch einen röthlich braunen Strich; der Braunstein giebt ein schwarzes, graphitähnliches Pulver. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure zusammengebracht, giebt das Manganoxyd purpurrothe Lösungen, die sich beim Erhitzen zersetzen in Sauerstoff oder Chlor und in schwefelsaures Mangan oder Chlorür. Glasflüsse werden durch diese Oxydationsstufe des Mangans violett gefärbt. Amethyst ist ein durch diese Verbindung gefärbter Quarz. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Base; die schwefelsaure Lösung desselben giebt mit schwefelsaurem Kalium ein Doppelsalz,

Manganalaun. den sogenannten Manganalaun $MnK(SO_4)_2 + 12H_2O$, in welchem die Thonerde im gewöhnlichen Alaun durch Manganoxyd ersetzt worden ist. Das Manganoxyd is demnach isomorph mit der Thonerde (vergl. Seite 26).

Mangansuperoxyd. Das Mangansuperoxyd MnO_2 ist die wichtigste Verbindung des Mangans. Sie findet sich in grosser Menge in der Natur als Pyrolusit (Graubraunsteinerz, Braunstein, Polianit), der in geraden rhombischen Säulen oder in strahlig krystallinischen Massen vorkommt. Als Hydrat erhält man das Mangansuperoxyd, wenn man Mangansäure mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Kohlensäure behandelt, oder beim Kochen von mangansaurem Kalium mit Wasser, wobei sich Mangansuperoxydhydrat und übermangansaures Kalium bildet, oder indem man Manganoxydulsalze mit Bleisuperoxyd digerirt, oder endlich Chlor in Wasser leitet, in welchem Manganoxydulhydrat suspendirt ist. — Wenn man Mangansuperoxyd stark erhitzt, so entweicht ein Dritttheil des darin enthaltenen Sauerstoffs, und es bleibt Manganoxyd-oxydul zurück ($3MnO_2 = Mn_3O_4 + 2O$); durch Digestion von Schwefelsäure mit Braunstein in gelinder Wärme erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche schwefelsaures Manganoxyd enthält und es entweicht ein Drittheil des Sauerstoffs des Superoxydes; durch Erhitzen aber entweicht die Hälfte des Sauerstoffs und es bleibt schwefelsaures Manganoxydul zurück ($MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$). In der Glühhitze oxydirt der entweichende Sauerstoff alle oxydirbaren Körper; man bedient sich daher desselben zur Darstellung der schwefligen Säure, indem man Schwefel mit Mangansuperoxyd erhitzt ($MnO_2 + 2S = MnS + SO_2$), und hauptsächlich zur Darstellung von Chlor-

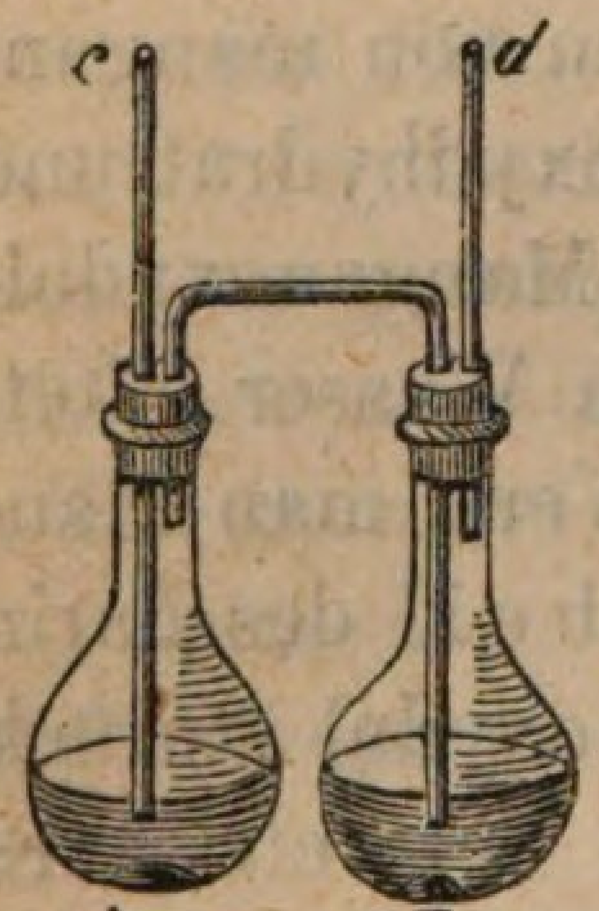
gas, indem man Salzsäure mit diesem Superoxyd erwärmt (vergl. Seite 118). Man wendet das Mangansuperoxyd zum Entfärben des Glases, in welchem Falle es weniger chemisch, als physikalisch (vergl. Seite 201) wirkt, zur Darstellung des Sauerstoffs und vor allem zur Darstellung des Chlors bei der Chlorkalkfabrikation an. Ausserdem dient es beim Eisenpuddeln, in der Färberei und Zeugdruckerei zur Erzeugung von Bisterbraun, zur Darstellung von übermangansaurem Kalium u. s. w.

Braunsteinprobe. Häufig enthält das käuflige Mangansuperoxyd andere, niedrigere Oxydationsstufen des Mangans oder auch fremde Substanzen beigemengt. Um genau die Menge des darin enthaltenen Superoxydes (MnO) kennen zu lernen, hat man mehrere Methoden vorgeschlagen, von denen die von Will und Fresenius angegebene die genauesten Resultate giebt. Diese Methode gründet sich darauf, dass ein Molekül Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt, durch seinen freiwerdenden Sauerstoff Oxalsäure (Kleesäure) in Kohlensäure umzuwandeln vermag, denn:

$$MnO_2 + H_2SO_4 + C_2H_2O_4 = MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Um den Versuch auszuführen, bedient man sich desselben Apparates, der schon bei der Alkalimetrie behufs der Prüfung der Soda- und der Potasche erwähnt worden ist. (Fig. 52.)

Fig. 52.



In den Kolben *A* bringt man den zu untersuchenden, bei 120° getrockneten, genau abgewogenen Braunstein, dazu $2^1/_3$ Theile neutrales oxalsaures Kalium ($K_2C_2O_4$) und so viel Wasser, dass der Kolben ungefähr $^2/_3$ angefüllt ist. Der Kolben *B* wird ebenso, wie bei dem alkalimetrischen Versuche zur Hälfte mit englischer Schwefelsäure angefüllt. Nachdem der Apparat auf diese Weise in Stand gesetzt worden ist, wird die Röhre *c* mit etwas Wachs verschlossen und der Apparat darauf gewogen. Dann lässt man durch Saugen auf die schon bekannte Weise etwas Schwefelsäure in den Kolben *A* treten. Durch diese Schwefelsäure wird die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd, der Braunstein aber in Manganoxydul und Sauerstoff zersetzt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kohlenoxyde zu Kohlensäure, welche mit dem anderen, durch die Zersetzung der Oxalsäure entstandenen Moleküle Kohlensäure, durch die Schwefelsäure des Kolbens *B* entweicht und auf diese Weise getrocknet wird. Das Herübersaugen der Schwefelsäure wird wiederholt, bis sich kein

Gas mehr entwickelt. Durch nachheriges Wägen erfährt man den Gewichtsverlust, den der Apparat durch die Kohlensäureentwickelung erlitten hat. Die Menge der Kohlensäure entspricht einer äquivalenten Menge Mangansuperoxyd in dem Braunstein.

Hätte man 4,00 Gramme Braunstein genommen und einen Gewichtsverlust von 3,5 Grammen Kohlensäure erfahren, so macht man folgenden Ansatz. Das Gewicht zweier Moleküle Kohlensäure verhält sich zum Molekül des Mangansuperoxydes, wie die gefundene Menge Kohlensäure zu x, also:

$$(2\,CO_2 = 88) : (MnO_2 = 87) = 3,50 : x,$$

$$x = 3,47.$$

In 4,00 Grammen Braunstein waren demnach enthalten 3,47 Gramme Mangansuperoxyd, was 86,7 Proc. entspricht.

Auf titriranalytischem Wege führt man die Braunsteinprobe aus:

1) indem man nach Mohr den Braunstein durch Schwefelsäure unter Zusatz von überschüssiger titrirter Oxalsäure zersetzt, und den unzersetzt gebliebenen Theil der Oxalsäure durch Chamaeleonlösung ermittelt;
2) indem man aus dem Braunstein mittelst Salzsäure Chlor sich entwickeln lässt und das Chlor entweder mittelst arseniger Säure bestimmt, welche durch das Chlor in Arsensäure übergeführt wird ($As_2O_3 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HCl$), oder durch das Chlor Jod aus einer Jodkaliumlösung abscheidet ($Cl_2 + 2\,JK = J_2 + 2\,ClK$) und das Jod mittelst schwefliger Säure oder unterschwefligsauren Natriums bestimmt;
3) indem man den Braunstein in einem Gemenge von Eisenchlorür und Salzsäure löst ($MnO_2 + 3\,FeCl_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Fe_2Cl_6 + 2\,H_2O + FeCl_2$) und den unzersetzt gebliebenen Antheil Eisenchlorür mittelst Chamaelon oder zweifach-chromsaurem Kaliums bestimmt.

Mangansäure. Die Mangansäure ist weder als Anhydrid MnO_3 noch als H_2MnO_4 isolirt dargestellt worden, sie findet sich nirgends in der Natur und wird in ihren Verbindungen mit Basen nur künstlich erhalten. Die hauptsächlichste Verbindung derselben ist die mit Kali, das mangansaure Kalium K_2MnO_4, das man darstellt, indem man irgend eine Oxydationsstufe des Mangans mit Kaliumhydroxyd unter Zusatz von Salpeter oder chlorsaurem Kalium zusammenglüht und die geglühte Masse mit Wasser auszieht; das man-

gansaure Kalium erscheint dann in schöngrüner Lösung, aus welcher es sich, bei langsamem Verdunsten unter dem Recipienten einer Luftpumpe, in prachtvollen, metallglänzenden, rothbraunen, rhombischen Krystallen absetzt, die an der Luft rasch ihren Glanz verlieren und nach und nach so dunkelgrün werden, dass sie beinahe schwarz erscheinen. Sie lösen sich in Wasser unter Zersetzung mit rother Farbe, in verdünnter Kalilauge mit grüner. Die grüne Lösung geht an der Luft, indem das freie Alkali mit Kohlensäure gesättigt wird, in eine violette, dann in eine rothe, und zuletzt in eine fast farblose über, dabei setzen sich braune Flocken von Mangansuperoxyd ab. Die Gegenwart organischer Substanzen, wie Papier u. s. w., befördert die Zersetzung der Mangansäure. Dieses Farbenwechsels wegen hat man das mangansaure Kalium mineralisches Chamaeleon genannt, obgleich man gegenwärtig mit dem Namen Chamaeleon vielmehr die Lösung des übermangansauren Kaliums bezeichnet; die rothe Färbung rührt von der Bildung der nächstfolgenden Oxydationsstufe, der Uebermangansäure, her. Die mangansauren Salze sind mit den chromsauren, schwefelsauren und selensauren Salzen isomorph.

Mineralisches Chamaeleon.

Uebermangansäure.

Die Uebermangansäure Mn_2O_7 ist ebenso wenig haltbar, als die Mangansäure, jedoch ist sie isolirt als Anhydrid dargestellt worden. Diese Säure wird nur sehr schwierig in strahligen Krystallen erhalten (nach Terreil ist sie ein dickes Oel von schwarzgrüner Farbe); ihre wässerige Lösung ist purpurroth; bei vorsichtigem Erwärmen bildet sie violette Dämpfe, welche den Joddämpfen gleichen, bei plötzlichem Erhitzen zerfällt sie unter Detonation in Sauerstoff und Manganoxyduloxyd; sie zerstört ferner alle Farbstoffe. Die trockene Säure detonirt heftig, wenn man sie mit Phosphor, Schwefel, Jod u. s. w. zusammenreibt. Die Uebermangansäure in ihren Verbindungen mit Alkalien und Erden lässt sich nie direct durch einen einfachen Glühprocess, sondern stets nur indirect aus mangansauren Salzen darstellen, am besten durch Zersetzen der Lösungen derselben mit Chlorgas oder mit Brom, sie bildet sich ferner, wenn man lösliche Manganverbindungen mit Chlorkalklösung oder unterchlorigsauren Alkalien erhitzt. Dargestellt wird diese Säure, indem man 4 Th. Kaliumhydroxyd, 2 Th. chlorsaures Kalium und 4 Th. Mangansuperoxyd zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht und durch die Lösung kohlensaures Gas treibt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf weissem Fliesspapier einen rothen, von keiner grünen Randeinfassung mehr um-

gebenen Fleck erzeugt, die Lösung dann abdampft und krystallisiren lässt, das Kalisalz wird durch salpetersaures Silber, das Silbersalz durch Bariumhydroxyd und das Bariumsalz durch Schwefelsäure zerlegt, die purpurrothe Lösung wird zur Trockne verdampft. Nach der Angabe von Terreil kann man durch vorsichtiges Erhitzen von übermangansaurem Kalium mit Schwefelsäure, welche mit einem halben Molekül Wasser verdünnt ist, die Uebermangansäure durch Destillation erhalten; sie bildet violette Dämpfe, welche sich im Halse der Retorte zu einem dicken, schwarzgrünen Oele verdichten. —

Uebermangansaures Kalium. Die Verbindung mit Kalium, das übermangansaure Kalium (Kaliumpermanganat) $KMnO_4$ bildet Krystalle so von intensiv rother Farbe, dass sie schwarz mit einem grünen metallischen Reflex erscheinen; mit der Zeit werden sie stahlblau; ihr Pulver ist roth; sie sind mit dem überchlorsauren Kalium isomorph. Man stellt das übermangansaure Kalium aus dem mangansauren durch Chlor ($2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + 2KMnO_4$) oder durch Auflösen in Wasser ($3K_2MnO_4 + 6H_2O = 4KOH + 2KMnO_4 + 4H_2O$) dar. Ein Gemisch von 2 Th. trocknem übermangansaurem Kalium mit 3 Th. englischer Schwefelsäure haucht perpetuirlich Ozon aus und ist eins der kräftigsten Oxydationsmittel, welches mit den meisten organischen Körpern zusammengebracht, Explosionen und Entzündung derselben bewirkt. Das übermangansaure Kalium oder Natrium wird häufig als Desinfectionsmittel angewendet. Man wendet die wässerige Lösung von übermangansaurem Kali in den volumetrischen Prüfungsmethoden, z. B. in der Braunsteinprobe, bei der Bestimmung des Eisens u. s. w. als Oxydationsmittel an, indem es bei Gegenwart von Sauerstoff aufnehmenden Körpern wie Eisenoxydul, Jodkalium, Oxalsäure u. s. w. in saurer Flüssigkeit Sauerstoff abgiebt und zu Manganoxydulsalz reducirt wird.

Verbindungen des Mangans mit den Salzbildern. Schwefelmangan. Das Schwefelmangan (Mangansulfuret) MnS kommt in der Natur in krystallinischen eisenschwarzen Massen als Manganglanz oder Manganblende vor. Künstlich erhält man es auf trocknem Wege als Nebenproduct bei der Bereitung der schwefligen Säure durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefel und auf nassem Wege, indem man ein neutrales mit etwas Ammoniak versetztes Mangansalz mit Schwefelwasserstoffgas fällt. Im letzteren Falle erscheint das Schwefelmangan als Hydrosulfid in Gestalt eines fleischrothen Niederschlages, der sich beim Trocknen an der Luft bräunt.

Manganchlorür. Das Manganchlorür $MnCl_2$ wird als Neben-

product bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure erhalten. Es bildet röthliche Tafeln ($MnCl_2 + 4H_2O$), deren fast farblose Lösung beim Erhitzen erst eine rosenrothe, dann eine gelbe Färbung annimmt, um endlich, bevor das Salz krystallisirt, prächtig grün zu werden. Es dient in der Färberei, zum Aufschliessen des Schwerspathes, sowie zuweilen zur Reinigung des Leuchtgases von beigemengtem Schwefelammon.

Manganoxydulsalze. Die in Wasser löslichen Verbindungen des Manganoxyduls mit den Säuren oder die Manganoxydulsalze sind farblos oder blassrosenroth, meistens in Wasser, alle in Salzsäure löslich; sie werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, Schwefelammon giebt fleischrothes Schwefelmangan; zu erwähnen sind das kohlensaure Mangan oder der Manganspath ($MnCO_3$), der in der Natur in rosenrothen Krystallen und künstlich dargestellt als weisses, in Wasser unlösliches Pulver erscheint; ferner das schwefelsaure Mangan oder der Manganvitriol ($MnSO_4$);
Schwefelsaures Mangan.
man erhält diese Verbindung als Nebenproduct bei der Bereitung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure. Unter 6° krystallisirt diese Verbindung aus ihrer Lösung mit 7 Molekülen Wasser, die Krystalle haben die Form des Eisenvitriols; zwischen 7—20° krystallisirt sie mit 5 Molek. Wasser in Krystallen von der Form des Kupfervitriols.

Reagentien auf Mangan. Wohl wenige Substanzen lassen sich in so geringen Spuren in Verbindungen so leicht nachweisen, als das Mangan. Man erkennt dasselbe, indem man eine geringe Menge der Verbindung auf einem Platinblech mit Soda und Salpeter zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse erscheint von entstandenen mangansauren Alkalien dunkelgrün gefärbt. Eine andere Methode, Mangan als Oxydul in Lösungen nachzuweisen, besteht darin, einige Tropfen derselben mit überschüssigem unterchlorigsaurem Kalium zu kochen; es bildet sich Mangansuperoxydhydrat, das sich in braunen Flocken abscheidet, und eine darüber stehende, von übermangansaurem Kalium oder Chlorkalklösung rothgefärbte Flüssigkeit. Erhitzt man Bleisuperoxyd mit überschüssiger Salpetersäure und fügt eine Spur eines Manganoxydulsalzes hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv purpurrothe Färbung an, die auch von Uebermangansäure (und nicht, wie allgemein angenommen wurde, von der Bildung eines Manganoxydsalzes herrührt[1]). Ausser-

[1]) Das optische Verhalten der rothen Flüssigkeit zeigt nach Hoppe-Seyler (1863), dass die Färbung eine Folge der Bildung von Uebermangansäure ist.

dem lässt sich das Ammonsulfhydrat als Reagens auf Manganoxydulsalze anwenden, welches einen fleischrothen Niederschlag erzeugt.

Dritte Gruppe.

Eisen (Fe).

(Atomgewicht = 56; spec. = 7,8.)

Eisen. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Eisen ist das wichtigste aller Metalle. Es findet sich theils gediegen, wie in dem Meteoreisen (mit Nickel, Kobalt, Chrom und andern Metallen legirt), theils mit Sauerstoff verbunden in dem Magneteisenstein Fe_3O_4, dem Eisenglanz oder Haematit Fe_2O_3, dem Brauneisenstein $Fe_4H_6O_9$, dem gelben Ocker oder Gelbeisenstein, es findet sich ferner oxydirt und an Kohlensäure gebunden im Spatheisenstein oder Eisenspath $FeCO_3$ und dann in grosser Menge mit Kieselsäure verbunden. In dem Limonit oder Raseneisenstein kommt das Eisen als ein Gemenge von Eisenoxydhxdrat mit phosphorsaurem und humussaurem Eisen vor. Endlich findet sich das Eisen auch in Verbindung mit Schwefel im Schwefelkies FeS_2, im Magnetkies Fe_7S_8, im Kupferkies Fe_2S_3, Cu_2S und im Buntkupfererz Fe_2S_3, $3\,Cu_2S$. Diejenigen dieser Verbindungen, welche man zur Gewinnung des Eisens im Grossen anwendet, heissen Eisenerze. In den Pflanzen findet sich das Eisen als steter Bestandtheil, ebenso in dem Thierkörper, namentlich in dem Blutfarbstoffe. Reines Eisen ist von weisser Farbe, sehr zähe und weich, so dass es sich, ohne zu zerbrechen, hin und her biegen lässt. In der Rothglühhitze wird es so weich, dass es durch Hämmern und Walzen in verschiedene Formen gebracht werden kann. In der Weissglühhitze wird es noch weicher; mehrere Stücke lassen sich bei dieser Temperatur zu einem einzigen durch Hämmern oder Pressen vereinigen; es ist daher schweissbar. Das reine Eisen kann nur bei sehr hoher Temperatur (ungefähr bei 1500°) geschmolzen werden, beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse zeigt es einige Neigung zu krystallisiren. Das Eisen ist unter allen Metallen bei gleicher Härte das zäheste, es wird vom Magnet angezogen und wird auch selbst magnetisch; bleibend behält es aber nur dann den Magnetismus, wenn es kohlehaltig ist oder so viel Sauerstoff wie der Magneteisenstein, oder so viel Schwefel wie der Magnetkies enthält. Das Eisen hält sich unverändert an der Luft, wenn es mit einer ge-

ringen Menge Zink in Berührung ist, wodurch es elektronegativ wird; auf diesem Verfahren beruht das sogenannte Galvanisiren des Eisens. Bei erhöhter Temperatur wird das Wasser zersetzt, es bildet sich Eisenoxyd-oxydul und Wasserstoff wird frei. In trockener Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter hingegen überzieht es sich sehr bald mit einer Schicht von kohlensaurem Eisen, das sehr bald in Eisenoxydhydrat (Rost) übergeht. Unter Wasser überzieht sich das Eisen entweder mit einer schwarzen Kruste von Eisenoxydoxydulhydrat oder mit einem rothbraunen Ueberzug von Eisenoxydhydrat. Im letzteren Falle findet zugleich Wasserzersetzung statt und es bildet sich, aus dem Wasserstoff des Wassers und dem Stickstoff der Atmosphäre, Ammoniak, welcher sich mit dem Eisenoxyd verbindet. Das Eisen verbindet sich mit den meisten Nichtmetallen, die Verbindung ist häufig von bedeutender Licht- und Wärmeentwicklung begleitet. Mit anderen Metallen bildet es nur schwierig Legirungen, mit dem Quecksilber amalgamirt es sich nur unter gewissen Umständen. In verdünnten Säuren löst es sich leicht auf, indem es an die Stelle des sich entwickelnden Wasserstoffs tritt; in sehr concentrirten Säuren ist es schwer löslich. Mit verdünnter Salpetersäure übergossen, entwickelt sich unter Bildung von salpetersaurem Eisen und etwas Ammoniak Stickoxydul. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Eisen unter gewissen Umständen mit der Salpetersäure; taucht man ein reines Stück Draht, z. B. eine Stricknadel in Salpetersäure von 1,30—1,35 spec. Gewicht, so löst sich das Stück unter Gasentwickelung auf; das Eisen kann aber auch in einen Zustand versetzt werden, in welchem es von Salpetersäure nicht gelöst wird, diesen Zustand nennt man den passiven. In den passiven Zustand wird das Eisen auf verschiedene Weise versetzt, z. B. indem man das eine Ende des Drahtes einige Sekunden lang in eine Flamme hält und nach dem Erkalten allmälig mit dem oxydirten Ende voran in Salpetersäure taucht, oder durch mehrmaliges Eintauchen des einen Endes des Drahtes in concentrirte Salpetersäure und Abwaschen mit Wasser. Diese Indifferenz gegen chemische Einwirkung findet nicht allein Salpetersäure, sondern auch bei einigen Salzlösungen statt.

Gewinnung des Eisens. Chemisch reines Eisen erhält man nur, indem man über erhitztes Eisenoxyd Wasserstoffgas leitet; es bildet sich Wasser und das Eisen bleibt metallisch (*Ferrum hydrogenio reductum*) in feinzertheilter Gestalt zurück:

$$(Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O).$$

Hüttenmännisch stellt man das Eisen durch einen complicirten Hüttenprocess aus seinen Erzen dar. Der ganze Process lässt sich eintheilen:

1) in die Abscheidung oder Reduction des Eisens aus den Erzen in den sogenannten Hohöfen,

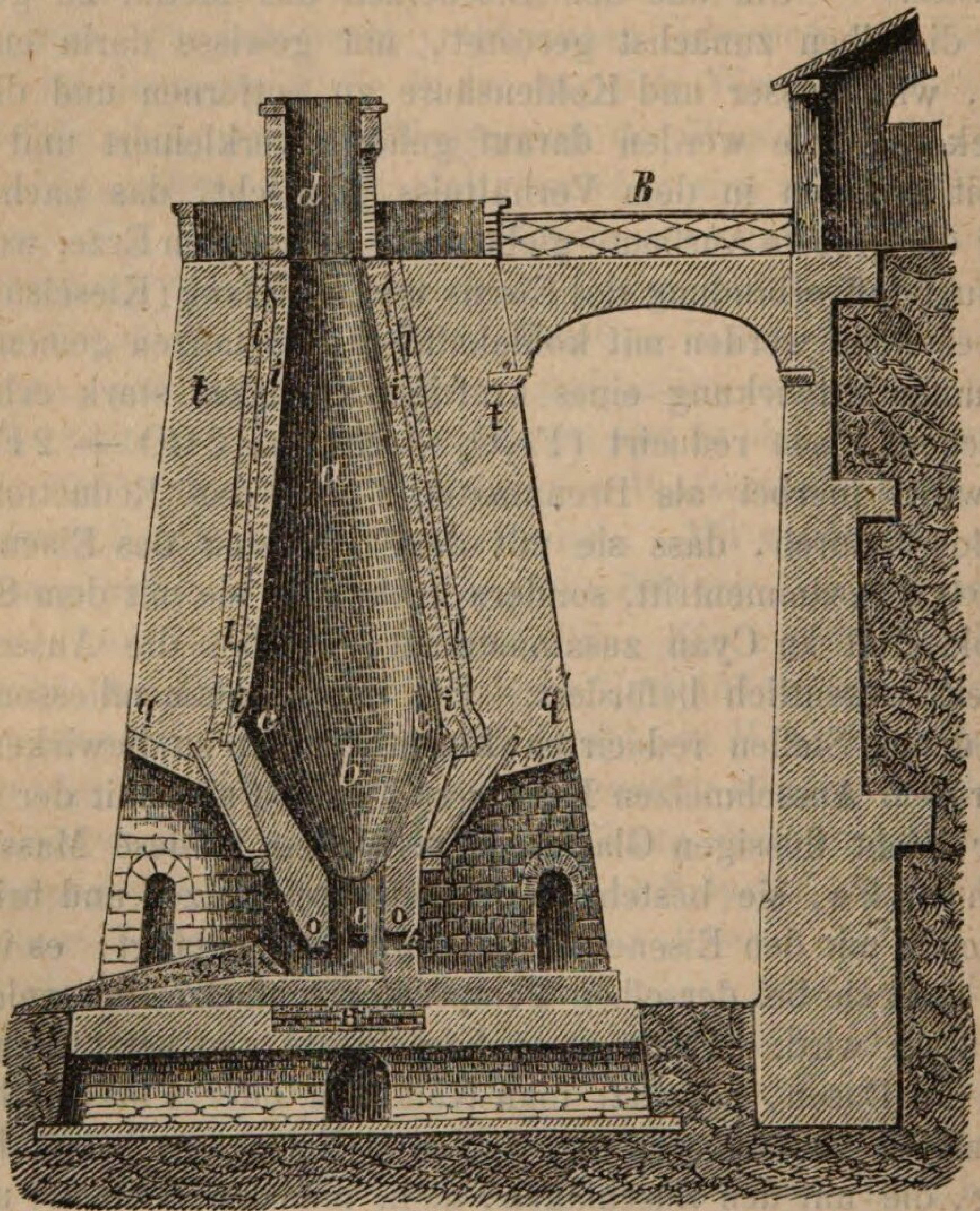
2) in die Umwandelung des so erhaltenen Roheisens in Stabeisen, durch den Frischprocess oder das Frischen.

Hohofenprocess. Um aus den Eisenerzen das Metall zu gewinnen, werden dieselben zunächst geröstet, um gewisse darin enthaltene Körper, wie Wasser und Kohlensäure zu entfernen und die Masse aufzulockern. Sie werden darauf gehörig verkleinert und reichere Erze mit ärmeren in dem Verhältniss gemischt, das nach der Erfahrung die grösste Ausbeute giebt. Die gemengten Erze, welche aus einer Sauerstoffverbindung des Eisens und aus Gang (Kieselsäure oder Kalk) bestehen, werden mit kohlehaltigen Substanzen gemengt, und darauf unter Mitwirkung eines kräftigen Gebläses stark erhitzt, zu metallischem Eisen reducirt ($Fe_2O_3 + 3\,C = 3\,CO + 2\,Fe$); die Kohle wirkt hierbei als Brennmaterial und das Reductionsmittel, nicht blos dadurch, dass sie mit dem Sauerstoff des Eisenerzes zu Kohlenoxyd zusammentritt, sondern auch, dass sie mit dem Stickstoff der Gebläseluft zu Cyan zusammentritt, welches die Ausscheidung des Eisens wesentlich befördert. Um das Zusammenfliessen der an verschiedenen Stellen reducirten Eisentheilchen zu bewirken, setzt man vor dem Ausschmelzen Körper zu, welche sich mit der Gangart zu einer leicht flüssigen Glasmasse verbinden. Diese Masse heisst die Schlacke, sie besteht aus kieselsauren Salzen und bricht entweder schon mit den Eisenerzen oder wird hinzugefügt; es ist erforderlich, dass sie bei derselben Temperatur schmelze, bei welcher das Eisen flüssig wird. Fehlt es an Kieselsäure, so setzt man Quarz, fehlt es an Basen, so setzt man Kalkstein oder Flussspath hinzu. Das Gemenge von ärmeren und reicheren Eisenerzen heisst die Gattirung, die mit den Zuschlägen, d. h. mit der Schlacke und dem Brennmaterial gemengte Gattirung, die Beschickung, letztere darf nicht über 50 Proc. Eisen enthalten.

Beschreibung des Hohofens. Das Schmelzen geschieht in dem Hohofen (Fig. 54). Ein solcher Ofen ist ein Schachtofen von 6—20 Meter Höhe, dessen innerer Theil, der Kernschacht oder die Seele die Gestalt zweier, mit den Grundflächen aneinander gefügter, abgestutzter Kegel hat. Die Mauer des Kernschachtes *i* umgiebt eine zweite *l*, an welche sich das Mauerwerk des Ofens, die Rauhmauer *t* an-

schliesst. Der Theil des Kernschachtes *a* heisst der Schacht, *b* die Rast. Der Theil *c*, wo der Kernschacht den grössten Durchmesser hat, wird Kohlensack oder Bauch genannt. Unterhalb der Rast zieht sich der Raum zu dem Gestell zusammen, dessen unterer Theil (der Eisenkasten) das geschmolzene Roheisen aufnimmt. In dem Gestell, der wichtigste Theil des Hohofens, insofern in demselben der

Fig. 54.



Schmelzprocess vor sich geht, befinden sich, einander gegenüber liegend, zwei Oeffnungen mit eingesetzten, halbcylindrischen Röhren (Formen), in welche die Mundstücke (Düsen, Deusen, Deupen) der Windleitungsröhren, welche den Hohofen mit Luft versehen, eintreten. Die obere Oeffnung des Schachtes *d* heisst die Gicht, durch dieselbe wird die Beschickung und Brennmaterial in den Hohofen gebracht. Letzterer ist entweder an einem Abhange gebaut, so dass man auf einem Wege zur Gicht gelangen kann, oder es führt zu demselben

die Gichtbrücke *B*. Der untere Theil des Gestelles ist nach der Vorderseite hin verlängert und bildet den Vorherd, welcher durch den Wallstein *e* begrenzt ist. Auf der einen Seite steht der Wallstein von der Wand ab und bildet eine Spalte, die sogenannte Abstichöffnung, welche während des Schmelzens mit Thon verstopft ist, darauf aber zum Ablassen des geschmolzenen Eisens und der Schlacke dient. Der Wallstein ist zum Schutze mit einer Eisenplatte bedeckt. Die Brustwand reicht nicht bis auf den Boden des Herdes, sondern endigt in einer bestimmten Höhe über demselben mit einem Gewölbe oder Stein, dem Tümpelstein *o*, welcher durch ein massives Eisenstück, das Tümpeleisen, getragen wird. Den Boden des Herdes bilden die Bodensteine, die Seitenwände die Backensteine, die Hinterwand ein Rückstein.

Gang der Schmelzung.

Das Auschmelzen geht auf folgende Weise vor sich: Zuerst wird der Ofen angeheizt, indem man auf dessen Boden Holz anzündet und darauf das Brennmaterial (Holzkohlen oder Koks) bringt, bis endlich der ganze Schacht mit glühenden Kohlen angefüllt ist. Zu gleicher Zeit setzt man die Gebläse in Thätigkeit und trägt schichtweise Kohlen oder Koks und die beschickten Erze ein. Je höher die Temperatur sich steigert, je tiefer sinken die Erze in den Ofen; gelangen dieselben in die Gegend der Form, in welcher die Hitze am bedeutendsten ist, so schmilzt die Kieselerde mit den vorhandenen Erden und Oxyden zu Schlacke zusammen, während das schon in den drüber gelegenen Regionen reducirte Eisen sich mit dem Kohlenstoff zu Roheisen oder Gusseisen vereinigt. Das geschmolzene Roheisen sammelt sich am Boden des Gestelles an; auf demselben schwimmen die Schlacken, die man über den Wallstein abfliessen lässt. Das Eisen wird entweder aus dem Vorherd geschöpft, oder man lässt es durch Einstossen der Verstopfung der Abstichöffnung über Rinnen in die zubereiteten Formen (Flossen oder Gänze) fliessen.

Theorie der Schmelzung.

Die vermittelst der Düsen in den Hohofen eintretende Luft giebt mit den brennenden Kohlen Kohlensäure (CO_2), welche aber, indem sie durch die höherliegenden Schichten der Kohlen strömt, zu Kohlenoxyd ($CO_2 + C = 2\,CO$) reducirt wird. Ausserdem bilden sich noch Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) und wenn Steinkohlen als Brennmaterial angewendet wurden, Ammoniak in so grosser Menge, dass man nach Bunsen aus dem Alfreton-Hohofen in England, ohne Kostenerhöhung des Betriebes und ohne die geringste Störung des Eisenprocesses, täglich über zwei Centner Sal-

miak gewinnen könnte. Diese reducirenden Gase treffen die Erze bei ihrem Niedersinken und bewirken die Reduction der Metalloxyde, diese Gase entweichen durch die Gicht als Gichtgase. Das reducirte Eisen wird dann, indem es tiefer sinkt und Kohle aufnimmt, in Gestalt von Roheisen geschmolzen und letzteres durch die Schlacke vereinigt. Der oberste Theil des Hohofens lässt sich demnach als ein Röstofen, der mittlere als der Reductionsraum, und der unterste als Schmelzofen betrachten; zwischen den beiden letzteren Theilen liegt die Kohlungszone. Aus neueren Untersuchungen geht hervor, dass die in so grosser Menge sich bildende Cyanwasserstoffsäure, indem sie sich mit den in dem Brennmaterial und den Schlacken enthaltenen Alkalien und Erden zu Cyanmetallen vereinigt, wesentlich bei der Reduction der Eisenerze mitwirkt. Die Gichtgase können als Leuchtmaterial benutzt werden, da dieselben einen grossen Theil der Produkte der trockenen Destillation des Holzes, besonders Kohlenwasserstoffgas oder Leuchtgas und Kohlenoxydgas enthalten. Man nimmt an, dass von 100 Th. Brennmaterial nur 17 Th. in dem Hohofen zur Realisation gelangen, während 83 Th. in der Gicht in der Form brennbarer Gase verloren gehen. — Einen bedeutenden Vortheil zieht man bei dem Hohofenprocesse durch Speisen des Hohofens mit heisser Luft; das Erhitzen der Luft geschieht durch die Gichtflamme.

Roheisen. Das auf diese Weise erhaltene Eisen heisst das Roheisen oder Gusseisen, und ist kein reines, sondern ein Kohlenstoffeisen (Eisencarburet), das mehr oder weniger bedeutende Mengen von Silicium, Schwefel, Phosphor, Aluminium u. a. enthält. Das Roheisen schmilzt in starker Weissglühhitze. Die Farbe und die Verschiedenheit des Roheisens wird weniger durch die Menge des darin enthaltenen Kohlenstoffs, als vielmehr durch die verschiedene Art und Weise, in welcher der Kohlenstoff in dem Eisen vorkommt, bedingt. Nur ein Theil des Kohlenstoffs ist mit dem Eisen chemisch verbunden, ein anderer Theil ist als Graphit mechanisch beigemengt. Man unterscheidet weisses Roheisen (*fonte blanche*), das sich an seiner weissen Farbe und seinem starken Glanze erkennen lässt. Es enthält nur chemisch gebundenen Kohlenstoff. Bisweilen ist es von besonders spiegelndem Glanze: man nennt es dann Spiegeleisen oder Spiegelfloss. Geht die Farbe des weissen Eisens in eine bläulich-graue über, so entsteht diejenige Varietät, die sich durch zackigen Bruch unterscheidet. Das graue Roheisen (*fonte grise*) ist lichtgrau bis dunkelschwarz-

grau, es enthält nur wenig gebundenen Kohlenstoff, aber viel mechanisch in Gestalt von Graphit beigemengten. Oft kommen beide Roheisensorten in einem Stück, entweder in besonderen Lagen oder das eine in die Masse des anderen zerstreut vor, ein solches Roheisen heisst halbirtes Roheisen oder Forelleneisen (*fonte truitée*). Das weisse Roheisen schmilzt weit leichter, als das graue.

Frischprocess. Der Frischprocess oder das Frischen hat zum Zweck, das Roheisen zum grössten Theile zu entkohlen und von einigen anderen schädlichen Bestandtheilen (wie Phosphor, Schwefel, Arsen, Aluminium, Silicium u. s. w.) zu befreien. Durch diesen Process wird das Roheisen in Stabeisen (Schmiedeeisen, Frischeisen, weiches Eisen) umgewandelt.

Das Frischen geschieht entweder:

1) auf Herden und wird dann die Herdfrischung oder der deutsche Frischprocess genannt,

oder

2) in Flammenöfen und heisst der Puddelprocess oder der englische Frischprocess.

oder endlich

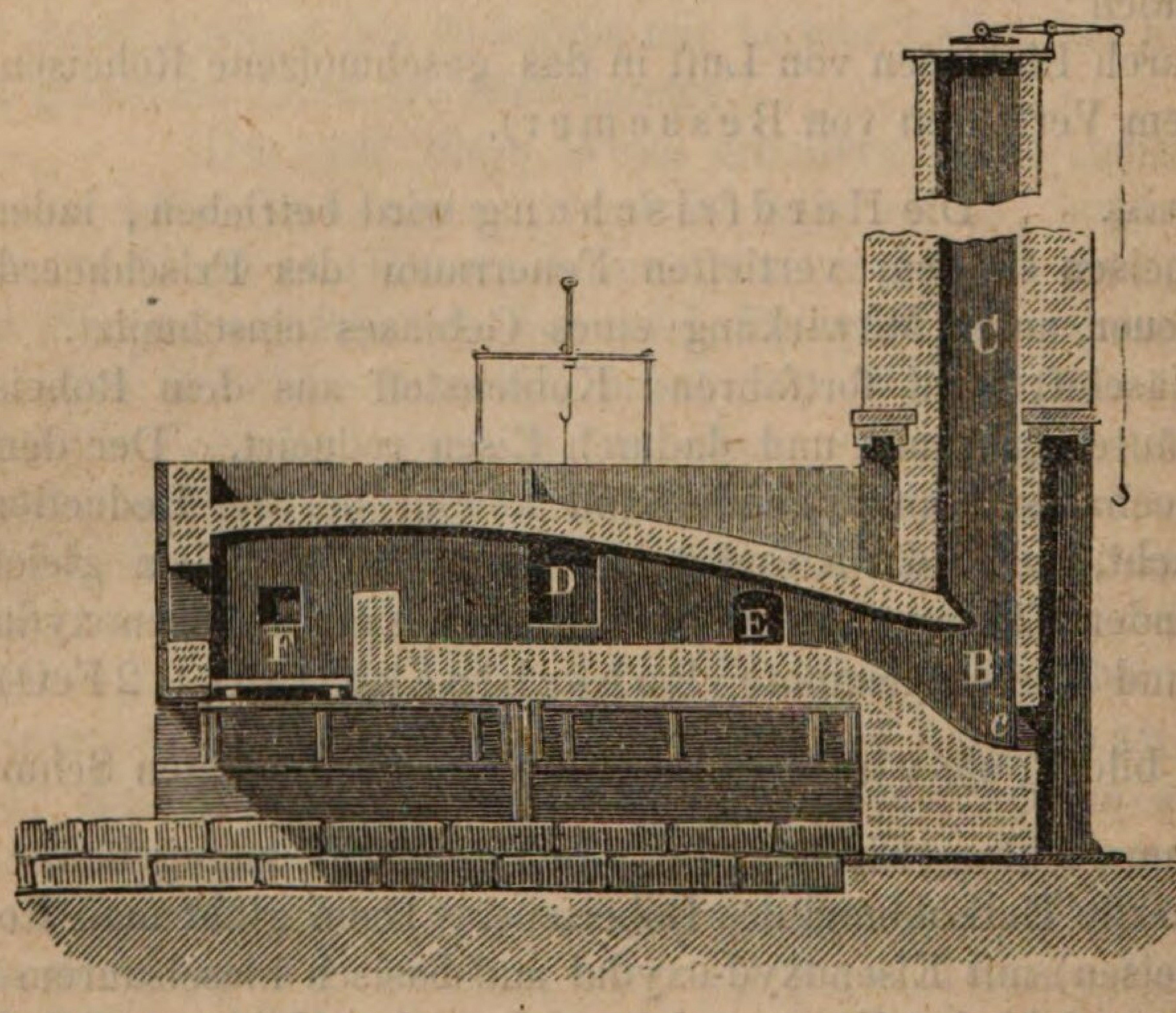
3) durch Einblasen von Luft in das geschmolzene Roheisen (nach dem Verfahren von Bessemer).

Herdfrischung. Die Herdfrischung wird betrieben, indem man das Roheisen in dem vertieften Feuerraum des Frischheerdes bei Kohlenfeuer unter Mitwirkung eines Gebläses einschmilzt. Durch die Gebläseluft wird fortfährend Kohlenstoff aus dem Roheisen zu Kohlensäure verbrannt und dadurch Eisen reducirt. Der dem Roheisen mechanisch anhängende Sand kommt bei der Reduction sehr in Betracht, indem die Kieselsäure (Sand) sich mit dem gleichzeitig entstehenden Eisenoxydul zu basisch kieselsaurem Eisenoxydul vereinigt und die sogenannte Rohschlacke (SiO_2, $2FeO$) oder $\left.\begin{matrix}Si\\Fe_2\end{matrix}\right\} O_4$ bildet; sie wird abgelassen und zu der nächsten Schmelzung mit Hammerschlag (Eisenoxyd-oxydul) gemischt, zugegeben. Beide bewirken die Entkohlung des Roheisens. Denn glüht man Roheisen (Kohleneisen) mit Eisenoxyd-oxydul und basisch kieselsaurem Eisenoxydul, so giebt das Eisenoxyd-oxydul an den Kohlenstoff Sauerstoff ab und es bildet sich Kohlenoxydgas und Eisen. Die Rohschlacke verwandelt sich hierbei durch Aufnahme von Eisenoxydul in Gar-

schlacke (SiO_2, 4FeO) oder $\left.\begin{matrix} Si \\ Fe_4 \end{matrix}\right\} O_6$, welche auch zum Entkohlen des Roheisens dient. Durch die Herdfrischung werden auch die anderen, in dem Roheisen enthaltenen fremden Stoffe, wie Silicium, Phosphor, Aluminium, zum grössten Theile oxydirt und in die Schlacke getrieben. Nach beendigter Frischung hebt man die gefrischte Eisenmasse (den Deul oder die Luppe) aus dem Feuer heraus, und bringt sie noch glühend unter einen schweren Hammer, durch dessen Schläge die Schlackentheilchen herausgepresst werden. Der Deul wird dann in Stücke zerhauen und zu Stäben ausgeschmiedet oder sogleich unter dem Walzwerke weiter verarbeitet.

Puddelprocess. In Ländern, in denen des hohen Preises wegen die Holzkohlen nicht zum Frischen des Eisens angewendet werden können, bedient man sich der Steinkohlen. Dies ist in England der Fall. Da aber durch den Schwefelgehalt der Steinkohlen eine unmittelbare Berührung derselben mit dem Roheisen vermieden werden muss, so bedient man sich zum Entkohlen des Roheisens eines Flammenofens, welcher dem ähnlich ist, der schon bei Gelegenheit der

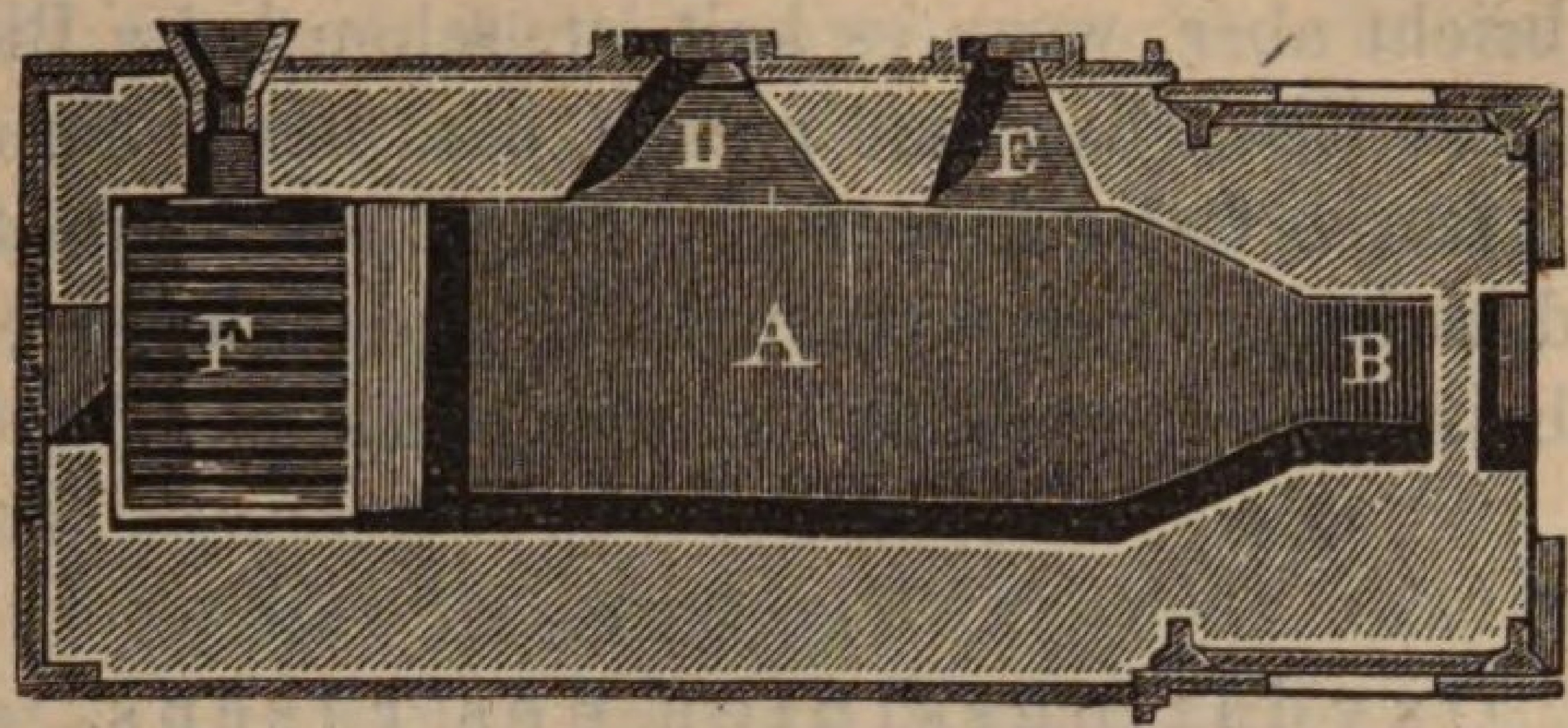
Fig. 55.



Sodafabrikation angeführt wurde. Man nennt solche Oefen Puddelöfen. Fig. 55 zeigt einen solchen Ofen im Vertikaldurchschnitte,

Fig. 56 im Horizontaldurchschnitte. *F* ist der Rost, *A* der Puddelherd und *C* der Kanal, durch welchen die Gase in den Schornstein

Fig. 56.



gelangen. Auf den Rost bringt man die Steinkohlen. Auf den Herd bringt man eine Decke von Frischschlacken, zu welchen man Hammerschlag gesetzt hat, und erhitzt die Masse, bis ihre Oberfläche weich geworden ist. Das zu entkohlende Eisen wird in einer Quantität von 2 — 5 Ctr. eingesetzt und wenn es durch die darüber streichende Flamme bis zum Erweichen erhitzt worden ist, mittelst einer Krücke über die Herdsohle des grösseren Herdes ausgebreitet und unter fortwährendem Erhitzen umgerührt (gepuddelt). *E* und *D* sind Arbeitsöffnungen, welche leicht geschlossen und geöffnet werden können. Auf dem breiigen Eisen zeigen sich blaue Flämmchen von verbrennendem Kohlenoxydgas und die breiige Consistenz nimmt mehr und mehr ab. Ist das Puddeln beendet, so wird das auf der Sohle ausgebreitete Eisen zu Bällen vereinigt und unter dem Stirnhammer von der Schlacke befreit. Der grösste Theil der beim Puddlingsprocess sich bildenden Schlacke fliesst vorn im Ofen von dem Eisen über die schiefe Ebene *B* ab und wird von Zeit zu Zeit durch eine Oeffnung abgelassen. Das Bessemern oder das Frischen des Roheisens durch Einblasen von Luft in das im Schmelzen befindliche Roheisen wird beim Stahl beschrieben werden.

Stabeisen. Das durch Herdfrischung, durch den Puddlingsprocess oder durch den Bessemerprocess erhaltene Eisen ist das Stabeisen, Frischeisen oder Schmiedeeisen. Es ist von hellgrauer Farbe und zeigt einen körnigen oder zackigen Bruch. Es ist ein wesentliches Kennzeichen für das Schmiedeeisen, dass es glühend in kaltes Wasser getaucht nicht spröde wird und noch schmiedbar ist. Es ist weich und lässt sich leicht feilen, mit Meissel, Hobelmaschine und dergl. bearbeiten. Das Schmiedeeisen schmilzt weit

schwerer, als das Roheisen. Wenn das Schmiedeeisen Schwefel, Arsen oder Kupfer enthält, so zerbröckelt es, wenn es rothglühend gehämmert wird; man nennt dann dieses Eisen rothbrüchig. Durch Phosphor wird das Eisen kaltbrüchig, d. h. es lässt sich zwar glühend verarbeiten, bricht aber, wenn es kalt ist, schon beim Biegen. Durch Silicium wird das Eisen hart und mürbe, man nennt ein solches Eisen faulbrüchig. Durch Calcium verliert das Eisen seine Schweissbarkeit und wird hadrig. Seiner Weichheit und Zähigkeit wegen lässt sich das Stabeisen zu Blech und Draht verarbeiten.

Oxydationsstufen des Eisens.

Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff.

Man kennt mit Sicherheit vier Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff, diese sind:

1) das Eisenoxydul		FeO
2) das Eisenoxyduloxyd α (Hammerschlag)	.	Fe_8O_9
„ „ β (Magneteisenstein)		Fe_3O_4
3) das Eisenoxyd		Fe_2O_3
4) die Eisensäure		FeO_3.

Eine fünfte Oxydationsstufe, das Eisensuboxyd Fe_4O, bildet sich beim Verbrennen von Eisendraht im Knallgasgebläse.

Eisenoxydul.

Das **Eisenoxydul** FeO kommt in der Natur nie rein, wol aber mit Eisenoxyd verbunden als Magneteisenstein, mit Kohlensäure verbunden als Spatheisenstein, und in Verbindung mit Kieselerde und Thonerde in einer grossen Anzahl von Mineralien vor. Es ist im reinen Zustande nur wenig bekannt. Man erhält es (nach Tissandier) als schwarzes glänzendes Pulver von krystallinischem Ansehen, wenn man über rothglühenden Eisendraht Kohlensäuregas leitet ($Fe + CO_2 = FeO + CO$). Wenn man chemisch reines schwefelsaures Eisen (Eisenvitriol) in luftfreiem Wasser löst und mit einer luftfreien Lösung von Kaliumhydroxyd versetzt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der aus **Eisenhydroxydul** (Eisenoxydhydrat) H_2FeO_2 besteht; dieser Niederschlag nimmt an der Luft schnell eine schmutziggrüne und dann eine braune Farbe an, indem sich anfangs Oxyd-Oxydulhydrat und dann Oxydhydrat bildet. Fast stets erhält man mittelst Eisenvitriol und Kali einen schwarzgrünen Niederschlag. Das in der Medicin angewendete pharmaceutische Präparat *Ferrum oxydato-oxydulatum sive oxydulatum nigrum,* auch Aethiops martialis (Eisenmohr), welches durch Reduc-

tion von Eisenoxyd mit Oel (als kohlenstoffreicher Substanz) in der Glühhitze oder durch Erhitzen von Eisenoxydhydrat mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Natrium, Auswaschen, Trocknen und Zerreiben des schwarzen Niederschlages dargestellt wird, ist nach der ersteren Vorschrift erhalten ein Gemenge von Eisenoxydul-oxyd mit Kohleeisen. Das Eisenhydroxydul löst sich nicht in Ammoniak, leicht in Säuren, mit den letzteren bildet es die Eisenoxydulsalze, von denen die wichtigsten nach Abhandlung der Oxydationsstufen in einem besonderen Kapitel betrachtet werden sollen.

Eisenoxydul-oxyd. Das Eisenoxydul-oxyd kommt entweder vor als Magneteisenstein oder als Hammerschlag. Der Magneteisenstein $Fe_3O_4 = (Fe_2O_3, FeO)$ findet sich als oktaëdrisches Eisenerz, bildet sich beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoff, oder wenn man Wasserdämpfe über glühendes Eisen leitet. Die Verbindung ist magnetisch und geht bei Zutritt der Luft erhitzt in Eisenoxyd über. Der Hammerschlag, der sich bildet, wenn man glühendes Eisen in Wasser ablöscht, hat die Zusammensetzung $Fe_8O_9 = (Fe_2O_3 + 6\,FeO)$. Als Hydrat erhält man das Eisenoxyduloxyd, indem man Eisenoxydhydrat mit metallischem Eisen und Wasser kocht, oder eine neutrale Eisenoxyduloxydlösung mittelst Kaliumhydroxyd oder Ammoniak fällt.

Eisenoxyd. Das Eisenoxyd Fe_2O_3 findet sich in der Natur häufig rein. Als Anhydrid kommt es vor im Eisenglanz (Rotheisenstein, Blutstein, Glaskopf, Eisenglimmer), als Hydroxyd im Brauneisenstein $H_6Fe_4O_9$, dann mit einigen Säuren, am häufigsten mit Kieselsäure verbunden. Das krystallisirte Eisenoxyd erscheint rhomboëdrisch; es ist eisenschwarz, in dünnen Plättchen mit blutrother Farbe durchscheinend, und giebt beim Zerreiben ein blutrothes Pulver. Das spec. Gewicht ist 5,25; es ist nicht magnetisch, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren, unlöslich aber, wenn es zuvor geglüht worden war. Glas wird durch Eisenoxyd rothbraun gefärbt, es ist überhaupt die Ursache der rothen Farbe der Ziegel und vieler Mineralien. Als Hydrat ist es von brauner Farbe, wie der Rost, der nichts als Eisenoxydhydrat ist; der Rost, sowie jedes natürliche Eisenoxydhydrat, enthält Ammoniak. — Man erhält das Eisenoxyd als Nebenprodukt bei der Bereitung der Schwefelsäure, durch Erhitzen des Eisenvitriols und des schwefelsauren Eisenoxydes; es führt dann den Namen Colcothar oder *Caput mortuum vitrioli.* Man stellt es ferner durch Glühen von salpeter-

saurem Eisenoxyd oder durch Glühen von Eisenvitriol mit Salpeter und Auslaugen der Masse mit Wasser dar. Als Hydroxyd erhält man es durch Fällen einer Lösung eines Eisenoxydsalzes oder von Eisenchlorid mittelst Kalium- und Natriumhydroxyd, den kohlensauren Alkalien, oder am besten mittelst Ammoniak. Das in Wasser suspendirte und vorher gut ausgewaschene Eisenoxydhydrat (*Ferrum oxydatum hydratum*) wird, als Mittel gegen Arsenvergiftungen angewendet. Mit Säuren bildet das Eisenoxyd die Eisenoxydsalze; eine Verbindung des Eisenoxydes mit Kohlensäure ist nicht bekannt. Gegen Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, überhaupt gegen starke Basen verhält sich das Eisenoxyd als Säure und bildet mit den genannten Körpern die Ferrite. Das unter dem Namen braunes Eisenoxyd (*Ferrum oxydatum fuscum s. Ferrum carbonicum*) bekannte pharmaceutische Präparat wird durch Fällen einer Eisenvitriollösung mit kohlensaurem Natrium dargestellt, es besteht aus Eisenoxydhydrat und etwas kohlensaurem Eisenoxydul. Frisch gefällt und nach dem Auswaschen mit weissem Zucker versetzt, bildet es das *Ferrum carbonicum saccharatum*, welches, wenn regelrecht bereitet, aus einer Verbindung von Zucker mit der in Wasser löslichen Modification des Eisenhydroxydes besteht.

Lösliches Eisenoxyd. Das Eisenoxyd als Hydroxyd lässt sich auch wie die Kieselerde und das Aluminiumhydroxyd in einem in Wasser löslichen Zustande darstellen. Eine Lösung von Eisenchlorid oder von essigsaurem Eisenoxyd löst frisch gefälltes Eisenhydroxyd in reichlicher Menge zu einer roth gefärbten Flüssigkeit auf. Bringt man dieselbe auf den Dialysator, so geht in Folge von Dissociation die Spaltung der Eisenverbindung vor sich in der Weise, dass fast nur Salzsäure oder Essigsäure dialysirt und Eisenhydroxyd ($Fe(OH)_3$) als dialysirtes Eisenoxyd (*Ferrum dialysatum*) in Wasser gelöst auf dem Dialysator zurückbleibt. Aus dieser dunkelrothen Lösung wird durch Zusatz von kleinen Mengen von Salzen, Säuren und Alkalien gallertartiges Eisenhydroxyd gefällt, welches sich nun nicht mehr in Wasser löst.

Eisensäure. Die Eisensäure ist isolirt weder als Anhydrid FeO_3 noch in Form von H_2FeO_4 dargestellt worden. Nach Frémy erhält man sie mit Kalium verbunden, wenn man Eisenoxyd und Salpeter einige Zeit lang glüht und die geglühte Masse mit Wasser auszieht. Man erhält eine schönrothe Lösung. Ferner stellt man eisensaures Kalium dar, indem man Eisenoxydhydrat in concentrirter Kalilauge suspendirt und Chlorgas hindurchleitet. Diese Lösungen

zersetzen sich leicht in Eisenhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Sauerstoffgas.

Verbindungen des Eisens mit anderen Nichtmetallen.

Verbindungen des Eisens mit anderen Nichtmetallen.

Unter diesen Verbindungen sind zu erwähnen die des Eisens mit Schwefel, Chlor, Jod und Kohlenstoff.

Schwefeleisen.

Man kennt vier Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen, diese Verbindungen sind das Halb-Schwefeleisen Fe_2S, das Einfach-Schwefeleisen FeS, das Anderthalb-Schwefeleisen Fe_2S_3 und das Zweifach-Schwefeleisen FeS_2.

Halb-Schwefeleisen.

Das Halb-Schwefeleisen, Eisensubsulfuret Fe_2S erhält man beim Ausschmelzen von Kupfer und Blei, oder durch Reduction von schwefelsaurem Eisen mittelst Wasserstoff, wobei die Hälfte der Schwefelsäure als schweflige Säure entweicht ($2\,FeSO_4 + 6\,H_2 = Fe_2S + SO_2 + 6\,H_2O$). Es erscheint als dunkelgraue Masse, die sich in verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas auflöst.

Einfach-Schwefeleisen.

Das Einfach-Schwefeleisen, Eisenmonosulfuret FeS findet sich in der Natur als Sulfobase mit anderen Schwefelmetallen verbunden. Auf trocknem Wege dargestellt erscheint es als bronzegelbe Masse, die sich in trockner Luft nicht verändert, in feuchter aber leicht oxydirt und in schwefelsaures Eisen ($FeSO_4$) übergeht. Auf nassem Wege erhalten bildet es einen schwarzen Niederschlag, der sich noch leichter als das auf trocknem Wege erhaltene in schwefelsaures Eisen verwandelt. Bei der Oxydation des Schwefeleisens findet bedeutende Temperaturerhöhung statt, man schreibt derselben die Ursache der in Kohlenbergwerken häufig vorkommenden Feuersbrünste zu. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas (siehe Seite 97), und es bildet sich Eisenvitriol oder Eisenchlorür. — Man erhält das Einfach-Schwefeleisen auf trocknem Wege, wenn man eine bis zum Weissglühen erhitzte Eisenstange in geschmolzenen Schwefel taucht; das Eisen verbrennt unter heftiger Lichtentwickelung zu Schwefeleisen, das noch einmal in einem Tiegel erhitzt werden muss, um den mechanisch beigemengten Schwefel zu entfernen; man stellt es ferner durch Erhitzen von Eisenfeile mit Schwefel oder besser noch mit gepulvertem Schwefelkies dar. Auf nassem Wege

erhält man es, indem man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mittelst Ammoniumhydrosulfid fällt.

Anderthalb-Schwefeleisen. Das Anderthalb-Schwefeleisen, Eisensesquisulfuret Fe_2S_3 ist die dem Eisenoxyd entsprechende Schweflungsstufe; sie findet sich verbunden mit Schwefelkupfer im Kupferkies Fe_2S_3, Cu_2S, und Buntkupfererz Fe_2S_3, $3\,Cu_2S$, und mit Einfach-Schwefeleisen verbunden im Magnetkies Fe_2S_3, $6\,FeS$. Künstlich dargestellt ist es gelblichgrau, wird vom Magnet nicht angezogen, im feuchten Zustande verwandelt es sich an der Luft bald in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel. Mit Salzsäure behandelt entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas; es bildet sich ferner Eisenchlorür, während Zweifach-Schwefeleisen zurückbleibt ($Fe_2S_3 + 2\,HCl = FeCl_2 + FeS_2 + H_2S$). Man erhält es, wenn man über Eisenhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas leitet oder eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul tropfenweiss mit einer Lösung von Ammoniumkhydrosulfid mischt.

Zweifach-Schwefeleisen. Das Zweifach-Schwefeleisen, Eisenbisulfuret FeS_2 kommt in der Natur sehr häufig in allen Gebirgsformationen, besonders in Stein- und Braunkohlenlagern vor. Diese Schwefelungsstufe des Eisens ist dimorph; sie findet sich entweder tesseral in Würfeln als Schwefelkies (Eisenkies, Pyrit), oder rhombisch als Strahlkies (Speerkies, Vitriolkies, Markasit). Das Zweifach-Schwefeleisen erscheint als messinggelbe Masse, wird vom Magnete nicht angezogen und von concentrirten, nicht aber von verdünnten Säuren zersetzt. Es bildet sich häufig, wenn die Lösungen von Eisenoxydulsalzen mit organischen Substanzen in Berührung kommen; der in Steinkohlen häufig vorkommende Schwefelkies ist wahrscheinlich auf diese Weise entstanden. Beim Erhitzen unter Abschluss der Luft entweicht ein Theil Schwefel und es bleibt eine niedrigere Schwefelungsstufe $Fe_8S_9 = 6\,FeS, Fe_2S_3$ zurück, die sich auch schon in der Natur als Leberkies oder Magnetkies findet. Die Eigenschaft des Zweifach-Schwefeleisens, beim Erhitzen Schwefel, beim Rösten schweflige Säure abzugeben, benutzt man zur Darstellung des Schwefel und der schwefligen Säure.

Eisenchlorür. Es giebt ein Eisenchlorür, das dem Oxydul, und ein Eisenchlorid, das dem Oxyde entspricht. Das Eisenchlorür $FeCl_2$ bildet im wasserfreien Zustande eine weisse krystallinische Masse von metallisch zusammenziehendem Geschmack, welche sich in Wasser zu einer hellgrünen Flüssigkeit löst. Aus dieser Lösung kann es mit vier Molekülen Wasser krystallisirt ($FeCl_2$ +

$4 H_2O$) erhalten werden. Im wasserfreien Zustande lässt es sich bei sehr hoher Temperatur verflüchtigen, im wasserhaltigen zersetzt es sich in Salzsäure und Eisenoxyd. Man erhält das Eisenchlorür wasserfrei, indem man über erhitzte Eisendrehspäne trocknes Salzsäuregas leitet. Wasserhaltig erhält man es als Nebenprodukt durch Abdampfen der Lösung, die bei der Entwickelung von Wasserstoff, mittelst Eisen und Salzsäure, zurückbleibt. Die Lösung geht an der Luft schnell in Eisenchlorid über, wobei sich Eisenoxyd abscheidet. Das Eisenchlorür ist unter dem Namen *Ferrum chloratum* officinell. Mit Chlorkalium und Salmiak (Chlorammon) bildet das Eisenchlorür Doppelchlorüre. Durch freies Chlor, Chamaeleonlösung, doppelt-chromsaures Kalium etc. wird es in Eisenchlorid übergeführt.

Eisenchlorid. Das Eisenchlorid $FeCl_3$ (oder Fe_2Cl_6) bildet metallglänzende, mit dunkelrother Farbe durchscheinende hexagonale Blättchen, welche flüchtiger als das Eisenchlorür sind, sich schon etwas über 100° unverändert sublimiren lassen und leicht zerfliessen. Die wässerige Lösung ist von rothgelber Farbe. Die wässerige Lösung fällt Eisenhydroxyd in reichlicher Menge zu einer fast blutrothen Flüssigkeit, die sich (vergl. Seite 276) im Dialysator in Folge von Dissociation in Salzsäure und in lösliches Eisenhydroxyd zersetzt. Beim Abdampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes verflüchtigt sich ein kleiner Theil, der grösste Theil wird zersetzt in Salzsäure und Eisenoxyd. Das Eisenchlorid ist in Alkohol und Aether löslich. Man erhält es durch Leiten von Chlorgas über erhitzes Eisen, oder durch Lösen von Eisen in Königswasser und Abdampfen der Lösung bis zur Syrupsdicke, oder durch Lösen von Eisenoxydhydrat in Salzsäure. Das Eisenchlorid ist unter dem Namen *Ferrum perchloratum* s. *sesquichloratum* und die Lösung desselben in ätherhaltigem Alkohol unter dem Namen *Spiritus ferri chlorati aethereus* officinell. Ein Gemenge des Eisenchlorids mit Salmiak wird in der Medicin unter dem Namen Eisensalmiak angewendet. Das Eisenchlorid wird durch metallisches Eisen, Zink und Kupfer, durch Zinnchlorür, durch schweflige und unterschweflige Säure, durch Schwefelwasserstoff und durch Jodwasserstoff zu Eisenchlorür reducirt.

Eisenjodür. Das Eisenjodür FeJ_2 ist eine feste, braune, in Wasser leicht lösliche, zerfliessliche Masse, welche man durch Zusammenbringen von Jod, Eisenfeile und Wasser und vorsichtiges Abdampfen der Lösung bis zur Trockne erhält. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Eisenjodür in blaugrünen Krystallen mit vier Molekülen Wasser ($FeJ_2 + 4 H_2O$) ab. Das Eisenjodür findet

in der Medicin und zur Darstellung des Jodkaliums Anwendung. Eine wässerige Lösung des Eisenjodürs löst Jod auf, die dunkelbraune Lösung enthält Eisenjodür-jodid Fe_3J_4. Eisenjodid, dem Eisenoxyd entsprechend, scheint nicht zu existiren.

Kohlenstoffeisen. Man kennt nur zwei genau bestimmte Verhältnisse, in denen sich der Kohlenstoff mit dem Eisen verbindet, diese beiden Verbindungen (Eisencarburete) sind zusammengesetzt FeC_2 und Fe_2C_3, die erste erhält man durch Glühen von Blutlaugensalz, die zweite durch Glühen von Berlinerblau. Wichtiger als diese beiden Körper sind die Verbindungen des Eisens mit dem Kohlenstoff, die wir unter dem Namen Roheisen, Stahl und Spiegeleisen kennen. Das Spiegeleisen und das Roheisen sind schon im Eingange des Kapitels über das Eisen abgehandelt worden, das erstere hat eine Zusammensetzung, welche der Formel Fe_4C entspricht.

Stahl. Der Stahl ist eine Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoff, welche in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen Roheisen und Stabeisen steht.

Gewinnung des Stahls. Der Stahl kann auf dreierlei Weise erhalten werden:

α) indem man kohlenstoffreichem Eisen (Roheisen) Kohlenstoff entzieht;

β) indem man zu Stabeisen Kohlenstoff hinzufügt;

γ) durch Combination von α) und β) d. h. durch Schmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen.

Je nachdem nun der Stahl nach der ersten oder nach der zweiten Methode erhalten worden ist, unterscheidet man Frischstahl (Rohstahl, Schmelzstahl), Puddelstahl, Bessemerstahl und Cementstahl (Brennstahl).

Frischstahl. Der Frischstahl, Rohstahl, natürlicher Stahl, Schmelzstahl wird aus Roheisen dargestellt, welches ausser Mangan auch Silicium enthält; man unterwirft dasselbe mit Kohle und Schlacke dem deutschen Frischprocesse und setzt die Operation nicht zu lange fort, damit nicht aller Kohlenstoff verbrenne, und der Stahl in Stabeisen umgewandelt werde. Nach vollendetem Frischen wird der Stahl ausgestreckt, zusammengebogen, wieder gestreckt und dadurch gleichförmig gemacht; man nennt ihn dann gegerbten Rohstahl. Nimmt man das Frischen des Roheisens zu Stahl in einem Puddelofen vor, so heisst der so erhaltene Stahl Puddelstahl. Treibt man durch geschmolzenes Roheisen einen Strom atmosphärischer Luft, so werden Kohlenstoff und die übrigen

fremden Körper des Roheisens verbrannt und das Eisen je nach der Dauer der Einwirkung in Stahl oder in Schmiedeeisen übergeführt; der Process selbst heisst das Bessemern, und der so erhaltene Stahl Bessemerstahl.

Cementstahl. Der Cementstahl, Kohlungsstahl oder Brennstahl wird erhalten, indem man Schienen von weichem Eisen mit befeuchteten Cementirpulver, einem Gemenge aus thierischer Kohle, Asche und Kochsalz in wohl zu verschliessenden Thonkapseln, den sogenannten Cementirkästen, mit einander schichtet, mit Sand bedeckt und mehrere Tage lang der Rothglühhitze unterwirft. Auf der Oberfläche ist der Cementstahl gewöhnlich blasig und wird deshalb auch Blasenstahl genannt. Anstatt das Eisen mit Kohle zu erhitzen, stellt man auch Cementstahl durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von Leuchtgas dar.

Gussstahl. Um Gleichförmigkeit des Stahles zu erreichen, die durch das Gerben nie vollständig bewerkstelligt werden kann, wird der Stahl geschmolzen (Gussstahl); damit hierbei der Kohlenstoffgehalt nicht vermindert werde, wird das Schmelzen unter einer Decke von Glaspulver und Kohle vorgenommen. Man wendet hierzu sowohl den Frischstahl als den Cementstahl an.

Flussstahl. Durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen erhält man den Flussstahl.

Damascener Stahl. Der Damascener Stahl besitzt die Eigenschaft, wenn er auf der Oberfläche mit Säuren geätzt wird, verschiedenartig gefärbte Adern (den Damask oder die Damascirung) zu zeigen. Ob diese Eigenschaft von der Krystallisation oder davon abhänge, dass dieser Stahl aus zwei verschiedenen, nur mechanisch gemengten Stahlsorten besteht, ist noch nicht entschieden, das erste ist bei weitem wahrscheinlicher, da der Damascener Stahl durch Umschmelzen diese Eigenschaft nicht verliert. Eine besondere Art des Damascener Stahls ist der indische Wootz.

Eigenschaften des Stahls. Der Stahl ist von hellgrauer, ins Bläuliche sich ziehender Farbe und hat ein spec. Gewicht von 7,665 — 7,81. Er ist weniger zähe aber härter und spröder als das Eisen, und lässt sich nur schwierig in der Rothglühhitze unter dem Hammer behandeln. Er lässt sich gleich dem Schmiedeeisen im glühenden Zustande schneiden und schweissen; er ist ferner schmelzbar wie das Gusseisen und vereinigt deshalb die Vorzüge desselben mit denen des Schmiedeeisens. Im Bruche ist er mattschimmernd und weiss, und ist um so feinkörniger, je härter er ist. Seine Härte ist verschieden, je nach-

dem er nach dem Glühen schneller oder langsamer erkaltete. Glühend in kaltes Wasser getaucht, erlangt er Glashärte, bei welcher er Glas ritzt und der Feile widersteht. Der Stahl findet eine sehr ausgebreitete Anwendung und ist besonders das beste Material zu den Schmiedewerkzeugen. Je zu den verschiedenen Zwecken muss auch der Stahl verschiedene Härte haben. Die verschiedene Härte erzeugt man, indem man mit dem glasharten Stahl die Operation des Nachlassens vornimmt. Das Nachlassen besteht in Erhitzen, das zu gleicher Zeit von einer Farbenveränderung, dem Anlaufen begleitet ist, indem sich auf dem Stahl ein feines Oxydhäutchen erzeugt. Diese Färbung wird als Massstab des Nachlassens benutzt, schneidende Werkzeuge für Eisen lässt man z. B. strohgelb, für Knochen, Holz purpurroth, Uhrfedern aber blau anlaufen. Oft lässt man indess auch Stahl nur zur Zierde und um denselben vor Rost zu schützen, in verschiedenen Farben anlaufen. Auf der Oberfläche lässt sich das Eisen in Stahl verwandeln, indem man dasselbe im glühenden Zustande mit gepulvertem Ferrocyankalium oder mit Boraxpulver überstreut und dann ablöst.

Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze.

Verbindungen der Oxydationsstufen des Eisens mit Säuren.

Die Verbindungen des Eisenoxyduls mit den Säuren oder die Eisenoxydsalze sind im wasserhaltigen Zustande grün, im wasserfreien weiss, an der Luft geht das Oxydul leicht in Oxyd über, und sie werden gelb oder braun. Aus ihren Lösungen scheidet sich an der Luft ein basisches Oxydsalz ab. In den oxydfreien Lösungen giebt Galläpfeltinctur keinen Niederschlag; Ammoniak und Kaliumhydroxyd bilden einen weissen, bald ins Schmutziggrüne übergehenden; Ferrocyankalium einen weissen, blauwerdenden, Ferridcyankalium sogleich einen blauen Niederschlag. Durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt. Goldchloridlösung wird durch Eisenoxydulsalze reducirt. Chamaeleonlösung wird bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure durch Eisenoxydulsalze entfärbt. Durch Stickoxyd werden die Lösungen der Eisenoxydulsalze tief braun gefärbt. Die wichtigsten Salze sind das kohlensaure und das schwefelsaure und das phosphorsaure Eisenoxydul.

Kohlensaures Eisen.

Das kohlensaure Eisen $FeCO_3$ findet sich in der Natur in mit dem Kalkspath isomorphen Rhomboëdern als Spatheisenstein oder Eisenspath; der nierenförmige, traubige, kuglige, mit

concentrisch faseriger Structur heisst Sphärosiderit. Ausserdem kommt das kohlensaure Eisenoxydul in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst häufig in Mineralquellen vor und bildet die **Stahlwässer**, die sich in Pyrmont, Carlsbad, Teplitz, Spaa, Ems u. s. w. finden. Künstlich lässt sich das kohlensaure Eisen nur sehr schwierig darstellen; der mittelst schwefelsaurem Eisen und kohlensaurem Natrium unter Abschluss der Luft erhaltene weisse flockige Niederschlag geht unter Kohlensäureentwickelung sehr bald in Eisenoxyd über. Als ein gutes Mittel, die Oxydation und Veränderung des kohlensauren Eisens zu verhindern, wird Zucker oder weisser Honig empfohlen. Zur Darstellung des *Ferrum carbonicum saccharatum* wird der durch kohlensaures Natrium in einer Lösung von Eisenvitriol erhaltene, gut gewaschene Niederschlag, als Hydroxyd, mit einer bestimmten Menge Zucker gemischt und das Gemisch schnell getrocknet.

Schwefelsaures Eisen.

Das **schwefelsaure Eisen** oder der **Eisenvitriol** $FeSO_4 + 7H_2O$ krystallisirt in schiefen rhombischen, dem monoklinoëdrischen Systeme angehörenden Säulen von grasgrüner Farbe, die in trockner Luft zu einem weissen Pulver von wasserfreiem schwefelsaurem Eisenoxydul zerfallen. In der Rothglühhitze wird dieses Salz in Schwefelsäure, schweflige Säure und Eisenoxyd zersetzt. Durch Chlor, Salpetersäure und Untersalpetersäure wird es in Oxydsalz verwandelt; mit dem ersteren geht die Oxydation auf die Weise vor sich, dass das Chlor sich mit einem Theil des Eisens zu Eisenchlorid verbindet und der freigewordene Sauerstoff an das unzersetzt gebliebene Eisenoxydul tritt; mit den beiden letzten Körpern geschieht die Oxydation durch Zersetzung derselben, wobei Stickoxyd entweicht. Eine Eisenvitriollösung absorbirt Stickoxydgas in grosser Menge und wird dadurch zu einer braunschwarzen Flüssigkeit; eine wässerige Lösung reagirt sauer, wenn sich in dem Eisenvitriol die geringste Spur von Oxyd befindet, ausserdem reagirt sie neutral.

Gewinnung des Eisenvitriols.

Man erhält den Eisenvitriol als Nebenproduct, wenn man behufs der Wasserstoffentwickelung Eisen und verdünnte Schwefelsäure verwendet. Im Grossen stellt man den Eisenvitriol aus dem Schwefelkies, Strahlkies u. s. w. dar, indem man diese Erze an der Luft verwittern lässt; durch das Verwittern wird das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt, durch Auslaugen der Masse von dem unzersetzten Erze getrennt und die Lösung verdampft. Häufig gewinnt man auch den Eisenvitriol als Nebenproduct bei der Alaunfabrikation. Der Eisenvitriol wird ange-

Anwendung des Eisenvitriols.

wendet zur Darstellung vieler Eisenpräparate, des

Berlinerblaues, der rauchenden Schwefelsäure, in der Schwarzfärberei und zur Zubereitung der Tinte. Ausserdem dient er zum Desoxydiren des Indigs, zum Reinigen des Leuchtgases, zum Desinficiren der Kloaken u. s. w. Mit schwefelsaurem Kupfer (Kupfervitriol) zusammenkrystallirt, bildet der Eisenvitriol den gemischten oder Adlervitriol.

Phosphorsaures Eisen.

Das phosphorsaure Eisenoxydul. Wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisen mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natrium vermischt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach der Formel $Fe_3(PO_4)_2$ zusammengesetzt ist. An der Luft nimmt der Niederschlag sehr bald eine blaue Farbe an und geht in phosphorsaures Eisenoxydul-Oxyd über. Letztere Verbindung findet sich in dem Mineral Vivianit (Blaueisenerde, Eisenblau), das mit der Kobaltblüte isomorph ist und die ursprüngliche Formel $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$ hat.

Eisenoxydsalze.

Die Verbindungen des Eisenoxydes mit den Säuren oder die Eisenoxydsalze sind im wasserhaltigen Zustande von gelber oder gelbrother Farbe, mitunter auch farblos. Aus den Lösungen derselben fällen ätzende und kohlensaure Alkalien einen rothbraunen Niederschlag von Eisenhydroxyd. Schwefelwasserstoff erzeugt einen weissen Niederschlag, indem das Oxyd zu Oxydul reducirt und Schwefel ausgeschieden wird ($Fe_2O_3 + H_2S = 2FeO + H_2O + S$). Ammonhydrosulfid bewirkt anfänglich dasselbe und fällt dann das entstandene Oxydul als Schwefeleisen. Ferrocyankalium giebt einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, der bei überschüssig angewendetem Eisensalz in Wasser unlöslich, bei Ueberschuss des Ferrocyankaliums in demselben aber löslich ist. Ferridcyankalium bewirkt keine Fällung. Schwefelcyankalium (Rhodankalium) färbt die verdünntesten Lösungen von Eisenoxyd blutroth, dasselbe geschieht durch die Mekonsäure. Bernsteinsaure und benzoësaure Alkalien fällen das Eisenoxyd aus seinen Lösungen als braunen Niederschlag. Galläpfeltinctur giebt mit Eisenoxydlösungen eine blauschwarze Fällung (Tinte). Eisenoxydsalze werden bei Gegenwart von freier Salz- oder Schwefelsäure durch Eisen, Kupfer, Zink, durch Zinnchlorür, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff zu Eisenoxydulsalzen reducirt. Die Eisenoxydsalze zeichnen sich durch grosse Neigung aus, basische Salze zu bilden und in der Siedehitze durch Dissociation sich zu zersetzen. Als Beispiele einiger Oxydsalze sind anzuführen das schwefelsaure Eisenoxyd, das in der Natur als Coquimbit $Fe_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ oder

als Vitriolocker $H_{10}Fe_4SO_{14}$ vorkommt; mit schwefelsaurem Kalium bildet es den Eisenalaun $KFe(SO_4)_2 + 12H_2O$, das phosphorsaure Eisenoxyd kommt vor im Grüneisenerz $Fe_2(PO_4)_2 + 4H_2O$ und wird als Niederschlag erhalten, wenn man ein Eisenoxydsalz mittelst einer Lösung von phosphorsaurem Natrium fällt. Das arsensaure Eisenoxyd findet sich in den Mineralien Skorodit $Fe_2(AsO_4)_2 + 4H_2O$ und in einer noch basischeren Verbindung im Würfelerz (Pharmakosiderit).

Reagentien auf Eisen.

Die Reagentien auf Eisenoxydul und Eisenoxyd sind oben bereits angeführt worden. Um aber überhaupt das Eisen, ohne auf die Art und Weise der Verbindung Rücksicht zu nehmen, nachzuweisen, giebt das Löthrohr ein sehr gutes Mittel an die Hand. Erhitzt man etwas der zu untersuchenden Substanz, mit Soda gemengt, so bleibt nach dem Abschlämmen ein schwarzes, metallisches Pulver zurück, das vom Magnet angezogen wird. Die Phosphorsalzperle wird durch Eisenverbindungen in der inneren Flamme grünlich, in der äusseren braunroth gefärbt.

Nickel (Ni).

(Atomgewicht = 59; spec. Gewicht = 8,8)

Nickel. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Nickel kommt in der Natur gediegen in dem Meteoreisen, gewöhnlich aber mit anderen Metallen, namentlich Kobalt, ferner mit Schwefel und Arsen verbunden vor im Kupfernickel (NiAs), Nickelglanz (NiAsS), Nickelantimonglanz (NiSbS), Haarkies (NiS), und in der Nickelblüte ($Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$). Das Nickel gehört zu den seltner vorkommenden Metallen; es ist im reinen Zustande fast silberweiss, stark metallglänzend, im kalten wie im glühenden Zustande so geschmeidig, dass man daraus dünne Blätter schlagen kann, auch lässt es sich zum feinsten Drahte ausziehen. An der Luft und im Wasser ist es unveränderlich, fast so strengflüssig wie das Mangan, und wird nicht nur vom Magnete angezogen, sondern kann auch selbst eben so stark magnetisch wie das Eisen werden. In verdünnten Säuren löst es sich langsam unter Wasserstoffentwickelung; von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit oxydirt. Das Nickel dient zur Fabrikation des Neusilbers und anderer silberähnlicher Legirungen.

Gewinnung des Nickels.

Bei der Bereitung der Smalte aus den Kobalterzen sammelt sich unter dem schmelzenden Glase eine metallische, geschmolzene Masse, die sogenannte Kobaltspeise oder Speise

an, die im Wesentlichen aus Arsennickel besteht. Diese Speise und das Kupfernickel sind die hauptsächlichsten, zur Gewinnung des Nickels angewendeten Materialien. Die Methoden der Darstellung des Nickels gründen sich darauf, dass man das Arsen der Speise entweder durch Zusammenschmelzen derselben mit Schwefel und kohlensaurem Kalium in Schwefelarsen-Schwefelkalium verwandelt, das sich in Wasser löst, während arsenfreies Schwefelnickel zurückbleibt; oder dass man die Speise nur mit kohlensaurem Kalium zusammenschmilzt; es bildet sich arsenigsaures Kalium, welches mit Wasser ausgezogen wird, während Nickeloxydul zurückbleibt, das durch Glühen mit Kohle reducirt wird. In neuerer Zeit trennt man das Nickel meist auf nassem Wege nach den Regeln der analytischen Chemie von den fremden Metallen. Im metallischen Zustande erhält man es durch Glühen des oxalsauren Salzes ($C_2Ni_2O_4 = 2\,Ni + 2\,CO_2$); es bleibt in feinzertheilter Gestalt als sogenannter Nickelschwamm zurück, den man unter einer Decke von Glaspulver in einem Gebläseofen zu einer Masse vereinigt. Das im Handel sich findende Würfelnickel enthält zuweilen ausser dem Nickel auch nicht unbeträchtliche Mengen von Kupfer, Eisen und Arsen.

Oxydationsstufen des Nickels.

Das Nickel verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu Nickeloxydul NiO und zu Nickeloxyd Ni_2O_3.

Nickeloxydul.

Das Nickeloxydul NiO erscheint in wasserfreiem Zustande als grauschwarzes Pulver, das nur bei sehr hoher Temperatur schmilzt, vom Magnete nicht angezogen und durch Kohle und Wasserstoff reducirt wird. In einzelnen Fällen kommt es auch in kleinen grauschwarzen Würfeln von 5,7 spec. Gewicht vor. Als Hydroxydul $Ni(OH)_2$ ist das Nickeloxydul von grüner Farbe; in Ammoniak ist es mit blauer Färbung löslich. Die Lösung löst Seide auf. Wenn man das Hydroxydul in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit Chlorgas leitet, so fällt Nickelhydroxyd nieder zu Boden und Nickelchlorür bleibt aufgelöst. Man erhält das Nickeloxydul, wenn man salpetersaures oder kohlensaures Nickeloxydul durch Glühen zersetzt, oder Nickel mit Salpeter zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht. Das Hydroxydul erhält man, indem man die Lösung eines Nickeloxydulsalzes mit Kaliumhydroxyd fällt und die Flüssigkeit einige Zeit lang sieden lässt; das anfänglich entstandene basische Salz wird dadurch in reines Nickelhydroxydul von apfelgrüner Farbe verwandelt.

Nickeloxyd. Das **Nickeloxyd** (Sesqui- oder Superoxyd) Ni_2O_3 ist ein schwarzes Pulver, das, wie schon oben angeführt, aus dem Oxydul durch Behandeln mit Chlor, oder durch Sieden der Lösung eines Oxydulsalzes mit unterchlorigsaurem Natrium, oder endlich durch gelindes Glühen von salpetersaurem Nickeloxydul erhalten wird. Es verbindet sich nicht mit Säuren, giebt mit Schwefelsäure erhitzt, Sauerstoff und schwefelsaures Nickeloxydul, mit Salzsäure, Chlor und Nickelchlorür; es verhält sich demnach wie ein Superoxyd. In Ammoniak löst es sich unter Entwickelung von Stickstoffgas. Oxalsäure wird beim Kochen durch Nickeloxyd zu Kohlensäure oxydirt. Durch Glühen wird es in Sauerstoff und Nickeloxydul zersetzt.

Schwefelnickel. Eine Verbindung des Schwefels mit dem Nickel, das **Einfach-Schwefelnickel** oder **Nickelsulfür** NiS findet sich in der Natur schon als **Haarkies**; man erhält sie künstlich durch Zusammenschmelzen von Nickeloxyd oder von Nickel mit Schwefel, oder durch Fällen eines Nickeloxydulsalzes mit Ammonhydrosulfid. Es erscheint auf trocknem Wege dargestellt, als metallglänzende, spröde Masse, die vom Magnet angezogen und in Salzsäure und Königswasser aufgelöst wird. Das **Zweifach-Schwefelnickel** oder **Nickelbisulfuret** NiS_2 findet sich in den Mineralien Nickelglanz und Nickelantimonglanz, und lässt sich durch Glühen von Nickeloxydul mit Kaliumpolysulfuret darstellen.

Chlornickel. Das **Chlornickel** oder das **Nickelchlorür** $NiCl_2$ erscheint im wasserfreien Zustande in glänzenden, goldgelben, talkähnlich anzufühlenden Krystallschuppen, im wasserhaltigen Zustande in grünen Krystallen ($NiCl_2 + 6\,H_2O$), die beim Erhitzen unter Verlust ihres Krystallwassers gelb werden. Man erhält es wasserfrei durch Erhitzen von Nickelschwamm in einem Strom von Chlorgas, oder durch Lösen von Nickeloxydul in Salzsäure und Abdampfen der Lösung.

Nickeloxydulsalze. Die **Nickeloxydulsalze** sind im wasserhaltigen Zustande meistens schön grün, im wasserfreien von gelber Farbe. Aus den Lösungen derselben wird das Nickel als Hydroxydul durch Kalium- und Natriumhydroxyd als grünlichweisser Niederschlag gefällt, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. Kohlensaure Alkalien fällen grünes kohlensaures Nickel. Ferrocyankalium erzeugt einen Niederschlag von derselben Farbe. Schwefelwasserstoff fällt die Lösung eines sauer reagirenden Nickeloxydulsalzes

nicht, Ammonhydrosulfid giebt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelnickel.

Schwefelsaures Nickeloxydul.

Das schwefelsaure Nickel $NiSO_4 + 7 H_2O$ krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit sieben Molekülen Wasser und hat dieselbe Krystallform wie das Bittersalz. Aus der heissen Lösung krystallisirt es mit sechs Molekülen. Wenn man die Krystalle mit sieben Molekülen Wasser dem Sonnenlichte aussetzt, so behalten dieselben zwar ihre Form bei, bestehen aber dann aus einem Aggregat kleiner Quadratoktaëder. Es hat in diesem Falle Umsetzung der Atome stattgefunden, ohne dass das Salz vorher in flüssigen Zustand versetzt worden ist. Die Krystalle werden dabei undurchsichtig, verlieren aber kein chemisch gebundenes Wasser. Das schwefelsaure Nickel-Ammon $(NiSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O)$ durch Auflösen von gleichen Molekülen schwefelsauren Ammons und schwefelsauren Nickeloxyduls erhalten, erscheint in blaugrünen Krystallen.

Salpetersaures Nickel.

Das salpetersaure Nickel $Ni(NO_3)_2$ erscheint in grünen Krystallen, die an der Luft feucht werden, in der Hitze zuerst basisches Salz, dann Oxyd und zuletzt Oxydul geben.

Neusilber.

Eine Legirung von Kupfer, Nickel und Zink wird in China unter dem Namen Packfong angefertigt. Das Neusilber oder Argentan besteht aus denselben Bestandtheilen und wird durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Kupfer, 60 Th. Zink und 40 Th. Nickel erhalten. Das Neusilber hat die Farbe und den Klang einer Silber-Kupferlegirung von 75% Silbergehalt und wird anstatt des Silbers zu verschiedenen Geräthen verarbeitet. Galvanisch versilbert führt es die Namen Alfénide, Christoflemetall, Chinasilber, Perusilber, Alpaka.

Reagentien auf Nickel.

Das Nickel ist in seinen Lösungen durch das Verhalten des Kalis, Ammons und des Ferrocyankaliums zu erkennen. Von dem Kupfer unterscheidet es sich durch seine Nichtfällbarkeit durch Schwefelwasserstoff. Cyankalium erzeugt in den Nickeloxydullösungen einen gelblich-grünen Niederschlag von Cyannickel, der sich im Ueberschusse des Cyankaliums leicht auflöst. Die Lösung enthält die Verbindung Kalium-Nickel-Cyanür, aus welcher durch Säuren Cyannickel unverändert abgeschieden wird. Vor dem Löthrohre ertheilen die Nickelverbindungen der Borax- und Phosphorsalzperle in der äussern Flamme einen Stich ins Rothbraune, die Färbung verschwindet beim Erkalten fast gänzlich. In der innern Flamme bleibt das Phosphorsalzglas unverändert, das Boraxglas wird

aber von reducirtem Nickel getrübt. Mit Soda auf der Kohle geglüht, werden die Nickeloxydulsalze leicht zu einem magnetischen grauen Metallpulver reducirt.

Kobalt. (Co).

(Atomgewicht = 59; spec. Gewicht 8,7.)

Kobalt. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Kobalt findet sich gediegen in sehr geringer Menge in dem Meteoreisen; meistens kommt es mit Arsen, Schwefel und Sauerstoff verbunden vor. Die wichtigsten Kobalterze sind Speiskobalt $CoAs_2$, Glanzkobalt $CoAs_2 + CoS_2$, Kobaltkies Co_2S_3 (isomorph mit Spinell, Gahnit, Chromeisenstein und Magneteisenstein), Erdkobalt CoO, Fe_2O_3, Tesseralkies $CoAs_3$, Kobaltblüte $Co_2(AsO_4)_2 + 4 H_2O$. Das Kobalt besitzt im reinen Zustande eine zwischen stahlgrau und silberweiss fallende Farbe mit einem Stich ins Röthliche; hat lebhaften Metallglanz und lässt sich gut poliren. Seine Härte ist nicht bedeutend, es ist geschmeidig und dehnbar und übertrifft an Zähigkeit das Eisen. Sein Bruch ist feinkörnig. Es wird vom Magnete angezogen, und kann auch selbst magnetisch werden. An der Luft und im Wasser lässt es sich unverändert aufbewahren, in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich unter Wasserstoffentwickelung. Die Darstellung des Kobalts aus seinen Erzen ist der des Nickels ähnlich. Rein erhält man es durch Glühen des oxalsauren Salzes oder auch durch Behandeln von Kobaltchlorür mit Natrium-Amalgam, wobei sich Kobalt-Amalgam bildet, von welchem das Quecksilber abdestillirt wird. Die Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens zwischen Nickel und Kobalt ist so gross, dass das bei dem Nickel Angegebene in den meisten Fällen auch auf das Kobalt Anwendung findet.

Liebig's Methode der Darstellung des Kobalts besteht darin, einen Theil des gepulverten und gerösteten Kobalterzes mit drei Theilen zweifach-schwefelsaurem Kalium zu erhitzen, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht. Die erkaltete Masse, welche schwefelsaures Kobalt und unlösliche arsensaure Salze enthält, wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit kohlensaurem Natrium gefällt. Das erhaltene kohlensaure Kobalt wird in oxalsaures Salz verwandelt und letzteres geglüht.

Sauerstoffverbindungen des Kobalts.

Eben so wie das Nickel verbindet sich auch das Kobalt in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, nämlich zu Kobalt-

oxydul CoO und zu Kobaltoxyd Co_2O_3, welche auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Nickelverbindungen erhalten werden.

Kobaltoxydul. Das Kobaltoxydul CoO erscheint im wasserfreien Zustande durch Glühen des kohlensauren Salzes bei Luftabschluss erhalten als olivengrünes Pulver. In den Lösungen der Oxydulsalze wird durch Kali ein blauer Niederschlag von basischem Salze erzeugt, der sich beim Kochen in ein krystallinisch-röthliches Pulver, in Hydroxydul umwandelt. In Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak löst sich das Kobaltoxydul mit rother Farbe auf. Das Kobaltoxydul ertheilt den Glasflüssen eine intensiv blaue Färbung; man benutzt es dieser Eigenschaft wegen zum Färben des Glases (Smalte) und in der Porzellan- und Glasmalerei.

Kobaltoxyd. Das Kobaltoxyd oder Kobaltsuperoxyd Co_2O_3 ist von schwarzbrauner Farbe und verhält sich im Allgemeinen wie das Nickeloxyd; es unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, dass es von Ammoniak nicht gelöst wird. In der Kälte kann sich das Kobaltoxyd mit einigen Säuren ohne Zersetzung verbinden, in der Wärme aber entwickelt sich Sauerstoff (oder Chlor) und es bildet sich Kobaltoxydulsalz. Ferrocyankalium giebt mit der Lösung des reinen Kobaltoxydes einen dunkelrothen Niederschlag. Wasserfrei erhält man es durch nicht zu starkes Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul, wasserhaltig als Kobalthydroxyd ($Co(OH)_3$) durch Behandeln von Kobalthydroxydul mit Chlor oder von Kobaltoxydulsalzen mit unterchlorigsaurem Natrium.

Schwefelkobalt. Das auf trocknem Wege dargestellte Schwefelkobalt, Kobaltsulfuret CoS ist krystallinisch, von gelbgrauer Farbe und metallisch glänzend. Das durch Fällen einer Oxydulsalzlösung entstandene ist schwarz und pulverförmig. Das krystallinische metallglänzende erhält man durch Erhitzen von Kobalt in Schwefeldämpfen oder durch Glühen von geröstetem Glanzkobalt mit kohlensaurem Natrium und Schwefel, und Ausziehen der erkalteten Masse mit Wasser. Die dem Oxyd entsprechende Schwefelverbindung Co_2S_3 kommt in der Natur als Kobaltkies vor; die dem Schwefelkies entsprechende Verbindung CoS_2 findet sich in dem Glanzkobalt.

Chlorkobalt. Eine Lösung von Chlorkobalt $CoCl_2$ in Wasser ist von hellrosenrother Farbe, die beim Abdampfen bis zu einem gewissen Grade blaugrün wird. Dieser Eigenschaft wegen benutzt man eine verdünnte Lösung von Chlorkobalt als sympathetische Tinte. Die mit dieser Lösung geschriebene Schrift ist nach dem Trocknen unsichtbar, beim Erhitzen

Sympathetische Tinte mittelst dieser Verbindung.

des Papiers tritt aber die Schrift deutlich und mit blauer Farbe hervor, indem das Chlorkobalt durch das Erwärmen wasserfrei wird.

Kobaltoxydulsalze. Das Kobaltoxydul bildet mit Säuren die Kobaltoxydulsalze, welche im wasserfreien Zustande blau, im wasserhaltigen Zustande meistens eine rosenrothe Farbe besitzen. Aus ihren Lösungen fällt Kalium- und Natriumhydroxyd anfänglich ein basisches Salz, das durch Erhitzen in röthliches Kobalthydroxydul übergeht. Ammoniak fällt dieselben blau, der Niederschlag löst sich im überschüssigen Ammoniak mit brauner Farbe auf, die nach einiger Zeit bei Luftzutritt in eine rothe übergeht. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen wird aus dieser Lösung durch Kaliumhydroxyd das Kobaltoxydul nicht gefällt; dieses Verhalten dient, um Kobalt vom Nickel zu trennen. Salpetrigsaures Kalium fällt aus der mit Essigsäure versetzten Lösung eines neutralen Kobaltoxydulsalzes das Kobalt als gelbes Krystallpulver aus salpetrigsaurem Kobaltoxydul-Kalium $K_6Co_2N_{12}O_{24}$ bestehend. Ferrocyankalium giebt mit Kobaltoxydullösungen einen hellgrünen, Ferridcyankalium einen braunrothen Niederschlag. Unter diesen Salzen ist hauptsächlich zu erwähnen das salpetersaure Kobaltoxydul ($Co(NO_3)_2 + 6\,H_2O$), das durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salpetersäure dargestellt wird; es wird benutzt, um vor dem Löthrohre die Gegenwart von Zinkoxyd, Thonerde, Magnesia, Zinnoxyd und Titansäure nachzuweisen.

Die Kobaltoxydulsalze und das Kobaltchlorür gehen mit den Ammoniaksalzen Verbindungen ein, welche bei Zutritt der Luft ihre Farbe und ihre Zusammensetzung ändern. Diesen Verbindungen liegen eigenthümliche Kobalt-Ammoniakverbindungen zu Grunde, welche man Kobaltbasen nennt. Die Salze derselben heissen Kobaltiaksalze. Man unterscheidet sie als Roseo-, Fusco-, Purpureo-, Luteo- und Xantho-Kobaltsalze.

Kobaltfarben. An die Kobaltverbindungen schliessen sich die sogenannten Kobaltfarben an, welche im Handel die Namen Smalte, Kobaltultramarin, Rinmann'sches Grün und Coeruleum führen.

Smalte. Die Smalte ist ein Glas, das durch kieselsaures Kalium-Kobaltoxydul ($K_2CoSi_6O_{14}$) oder KO, $3\,SiO_2 + CoO$, $3\,SiO_2$ blau gefärbt ist. Die Smalte wird erhalten, indem man das durch Rösten der Kobalterze erhaltene Kobaltoxydul, das ausserdem noch Arsen und Nickel enthält, mit Glasmasse zusammenschmilzt. Dieses unreine Kobaltoxydul führt den Namen Safflor oder Zaffer. Während des Schmelzens der Masse schmilzt das Arsenik mit dem Nickel zu

einem Metallkorn zusammen, das sich in der flüssigen Masse zu Boden setzt, den Namen Kobalt- oder Nickelspeise führt, und wie schon bei Gelegenheit des Nickels (Seite 295) erwähnt worden ist, hauptsächlich zur Darstellung des letzteren Metalles dient. Die erkaltete blaue Glasmasse wird gepocht, geschlämmt und kommt je nach dem Farbenton und der Feinheit des Pulvers als Königsblau, Eschel (Smalte), Couleur oder Streublau in den Handel. Die Smalte wird zum Blaufärben des Papiers und zum Bläuen der Stärke benutzt. In der neuern Zeit hat aber die Anwendung derselben, wegen des ungleich schöneren und wohlfeileren Ultramarins, sehr abgenommen.

Kobaltultramarin. Das Kobaltultramarin, Leithener Blau oder Thénard's Blau (*Bleu Thénard*) ist eine schöne, blaue Farbe, die aus Thonerde und Kobaltoxydul (Kobalt-Aluminat) besteht. Man erhält diese Farbe, indem man eine Kobaltoxydullösung mit Alaun mengt, die Lösung durch kohlensaures Alkali niederschlägt und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag stark glüht. Die Tiefe der Farbe ist von dem Gehalte an Kobaltoxydul abhängig. Die Schönheit der Farbe wird erhöht, wenn man phosphorsaures oder arsensaures Kobalt mit Thonerdehydrat anwendet. Es ist den Kobaltfarben eigenthümlich, dass sie ihr schönes Ansehen nur bei Tageslicht zeigen, bei Kerzenlicht aber schmutzig violett erscheinen.

Rinmann's Grün. Rinmann's Grün ist dem Thénard'schen Blau analog zusammengesetzt, die Thonerde ist darin aber durch Zinkoxyd vertreten. Man erhält es auf gleiche Weise, nur wendet man anstatt der Alaunlösung eine Lösung von Zinkvitriol an.

Coeruleum. Das Coeruleum, eine in neuerer Zeit aufgetauchte Farbe für die Oel- und Aquarellmalerei, besteht wesentlich aus zinnsaurem Kobalt (Kobalt-Stannat), gemengt mit Zinnsäure und Gyps.

Reagentien auf Kobalt. Die Reagentien auf Kobalt sind bei den Kobaltoxydulsalzen angegeben worden. Am einfachsten weist man Kobalt vor dem Löthrohre vermittelst der Borax- oder Phosphorsalzperle nach, die durch die kleinste Menge desselben blau gefärbt wird.

Zink (Zn).

(Atomgewicht = 65,2; spec. Gewicht = 7,1 — 7,3.)

Zink. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Man findet das Zink in der Natur nie gediegen, sondern an Schwefel gebunden als Zinkblende (ZnS), ferner als Zinkspath, edler Galmei oder kohlensaures Zink ($ZnCO_3$) und als kieselsaures Zinkoxyd oder gewöhnlicher Galmei oder Kieselzinkerz $Zn_2SiO_4 + H_2O$; ferner kommt es vor in dem Gahnit (wesentlich Al_2O_3, ZnO) und in dem Franklinit (wesentlich Fe_2O_3, ZnO). Ausserdem findet es sich als Rothzinkerz, ein durch Manganoxyd gefärbtes Zinkoxyd. Das Zink ist ein bläulich-weisser, stark metallglänzender Körper, der im gewöhnlichen Zustande das spec. Gewicht von 6,8, nach dem Hämmern das von 7,2 zeigt. Es ist nur wenig biegsam und bricht leicht mit strahlig blättrigem Gefüge, ist aber dessenungeachtet so zähe und weich, dass es zu dünnen Blechen gehämmert werden kann. Beim Reiben verbreitet es einen eigenthümlichen Geruch; bei 100 — 150° ist es ziemlich dehnbar, bei 205° wird es so spröde, das es in Pulver verwandelt werden kann, bei 412° schmilzt es und siedet bei 891° (nach Deville), so dass es überdestillirt und auf diese Weise von anderen nichtflüchtigen Metallen getrennt werden kann. Bei Luftzutritt erhitzt, entzündet es sich ungefähr bei 500° und verbrennt mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd. An der Luft überzieht es sich mit der Zeit mit einer Haut von Oxyd, welche die darunter liegenden Theile vor fernerer Oxydation schützt. Im Wasser oxydirt es sich nur sehr langsam, schnell aber in der Glühhitze unter Wasserstoffentwickelung. Es fällt die meisten Metalle aus ihren Lösungen in Säuren metallisch (mit Ausnahme von Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan). Die meisten Säuren, selbst die organischen, greifen das Zink an und lösen es auf. In ätzenden Alkalien löst es sich beim Kochen unter Wasserstoffentwickelung.

Gewinnung des Zinks.

Man erhält das Zink im Grossen aus den oxydirten Zinkerzen, indem man dieselben röstet und dann mit Kohle erhitzt. Das durch Destillation ausgeschiedene Metall wird in Formen gegossen und in den Handel gebracht; rein stellt man das Zink durch ein- bis zweimaliges Ueberdestilliren dar; die Destillation geschieht, indem man das Zink in einem oben verschlossenen Tiegel erhitzt, in dessen Boden ein weites Rohr so eingesetzt ist, dass die obere Mündung innerhalb des Tiegels sich über dem Niveau des siedenden Zinks be-

findet, während der untere Theil durch den Rost des Ofens geht, und nahe über der Oberfläche des in einem untergestellten Gefässe enthaltenen Wassers mündet, so dass die Dämpfe des Zinks das Wasser treffen müssen. Man pflegt das Zink dadurch zu reinigen, dass man Schwefel mit dem geschmolzenen Zink zusammenbringt; es verbinden sich vorzugsweise die fremden Metalle mit dem Schwefel zu Schwefelmetallen, die sich an der Oberfläche des geschmolzenen Zinks abscheiden und mit einer eisernen Schaumkelle abgenommen werden. Chemisch reines Zink erhält man durch Reduction von Zinkoxyd mit Kohle.

Anwendung des Zinks.

Das Zink wird zur Darstellung des Messings und ähnlicher Legirungen (siehe Kupfer), zur Entwickelung von Wasserstoff, als Blech zum Dachdecken, zu Wasserbehältern, zum Protegiren (Galvanisiren) des Eisens und als Bestandtheil der galvanischen Batterie, zum Trennen des Silbers vom Blei, zur Bereitung von Zinkweiss etc. angewendet.

Sauerstoffverbindungen des Zinks.

Das Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Zinkoxyd ZnO und zu Zinksuperoxyd ZnO_2. Das letztere ist ein weisser Körper, den man durch Behandeln des Zinkoxydes mit Wasserstoffsuperoxyd erhält ($ZnO + H_2O_2 = ZnO_2 + H_2O$).

Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd, Zinkweiss oder die Zinkblumen (*Zincum oxydatum album*) ZnO ist ein weisser pulverförmiger Körper, der nicht verflüchtigt oder durch die Wärme zersetzt werden kann, nur sehr schwierig schmilzt, beim Erwärmen gelb wird, nach dem Erkalten aber wieder die ursprüngliche weisse Farbe annimmt. Das Zinkoxyd löst sich nicht in Wasser, geht aber mit demselben eine Verbindung ein und bildet dann das Zinkhydroxyd (Zinkoxydhydrat $Zn(OH)_2$). In Säuren und ätzenden Alkalien, selbst in Ammoniak löst es sich leicht auf und kann daher die Stelle einer Base und einer Säure vertreten. In der Natur findet sich das Zinkoxyd nur an Säuren gebunden. Man stellt es auf trocknem Wege dar, indem man Zink bei Luftzutritt in einem Tiegel erhitzt; das Metall oxydirt sich unter Feuererscheinung und der Tiegel wird mit lockerem, weissem Zinkoxyd angefüllt; ein Theil desselben wird mit der erwärmten Luft emporgerissen. Von anhängendem nicht oxydirten Zink befreit man das Zinkoxyd durch Reiben und Abschlämmen mit Wasser. Des wolligen Ansehens wegen, nannte man früher das auf trocknem Wege dargestellte Zinkoxyd philosophische Wolle (*Lana philosophica*). Ausserdem führte es die Namen Pompholix und Nichts (*Nihilum album*). Jetzt stellt man das Zink-

oxyd (Zinkweiss) fabrikmässig dar, indem man Zink in feuerfesten irdenen Retorten bis zum Weissglühen erhitzt, das Zink verwandelt sich in Dämpfe, welche durch die Oeffnung der Retorte entweichen und sogleich nach ihrem Austritt aus der Retorte einen erhitzten Luftstrom treffen, durch welchen das Zink zu Zinkoxyd verbrannt wird; das entstandene lockere Zinkoxyd wird durch den Luftstrom fortgerissen und in Kammern geführt, in welchen es sich allmälig absetzt. Man benutzt das so dargestellte Zinkoxyd als Ersatzmittel für Bleiweiss. Auf nassem Wege erhält man das Zinkoxyd, indem man schwefelsaures Zink (Zinkvitriol) mit kohlensaurem Natrium fällt, und das erhaltene kohlensaure Zinkhydroxyd trocknet und durch Glühen von der Kohlensäure befreit. Die in der Medicin früher angewendete Tutia oder Cadmia ist mit Ofenbruch verunreinigtes Zinkoxyd.

Schwefelzink. Das Schwefelzink oder Zinksulfuret ZnS findet sich in der Natur als Zinkblende, in Form eines gelben, durchsichtigen, in Oktaëdern krystallisirten Körpers. Durch direktes Zusammenbringen lässt sich Schwefelzink nur schwierig darstellen; wenn man Schwefeldämpfe über stark erhitztes Zink leitet, so findet Verbindung unter heftiger Detonation statt; dasselbe geschieht beim Zusammenbringen von Fünffach-Schwefelcalcium mit gepulvertem Zink. Am besten erhält man das Schwefelzink durch Reduction des schwefelsauren Zink mittelst Kohle. Wenn man durch eine Lösung eines neutralen Zinksalzes Schwefelwasserstoffgas leitet oder zu derselben Ammonhydrosulfid setzt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der aus Schwefelzinkhydrat $ZnS + H_2O$ besteht, beim Erhitzen sein Wasser verliert und gelb wird.

Chlorzink. Das Chlorzink, *Zincum chloratum* $ZnCl_2$ erscheint als weisse Krystallmasse, die bei 100° schmilzt und sich in der Rothglühhitze verflüchtigt; es löst sich leicht in Wasser und zerfliesst schon an der Luft. Es löst sich gleichfalls in Alkohol und verwandelt denselben mit der Zeit in Aether. Wasserfrei erhält man diese Verbindung, indem man Zink in Chlorgas verbrennen lässt; es bildet sich dadurch eine butterartige Substanz (Zinkbutter; *Butyrum zinci*). Man erhält diese Verbindung ferner durch Destillation von trocknem Kochsalz mit trocknem Zinkvitriol ($2NaCl + ZnSO_3 = ZnCl_2 + Na_2SO_4$). In wasserhaltigem Zustande erhält man es gewöhnlich durch Behandeln von Zink oder von gerösteter Zinkblende mit Salzsäure. Mit Chlorammon und Chloralkalimetallen bildet das Chlorzink Chlorosalze (das sogenannte Löthsalz ist $ZnCl_2$, $2NH_4Cl$

mit Zinkoxyd bildet es ein Oxychlorid, das in neuerer Zeit als plastische Masse und als Zahnkitt anzuwenden vorgeschlagen worden ist. Man wendet das Chlorzink als Bad an, um gewisse besonders organische Substanzen längere Zeit auf einer bestimmten Temperatur zu erhalten. Es dient ferner in der Färberei, mit Tischlerleim gemischt zur Fabrikation von Vogelleim, und zur Conservation des Holzes, namentlich der Eisenbahnschwellen. Das Chlorzink verhält sich gegen organische Substanzen ähnlich concentrirter Schwefelsäure, d. h. es entzieht ihnen die Elemente des Wassers und verkohlt sie oder verändert sie sonst auf eigenthümliche Weise. Alkohol wird beim Kochen mit Chlorzink in ölbildendes Gas übergeführt, Papier in Pergamentpapier umgewandelt.

Zinksalze. Die Zinksalze sind farblos, wenn die Säure farblos war, und die löslichen von herbem, metallischem Geschmack. Kaliumhydroxyd und Ammoniak erzeugen einen weissen Niederschlag von Zinkhydroxyd ($Zn(OH)_2$), der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst; kohlensaures Ammon bewirkt dasselbe, der Niederschlag ist in überschüssig zugesetztem kohlensauren Ammon und in Salmiak löslich. Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren Lösungen der Zinksalze, ausgenommen wenn die Lösung Essigsäure enthält, keinen, in neutralen einen weissen, aus Schwefelzinkhydrat bestehenden Niederschlag. Schwefelammon giebt denselben Niederschlag. Kohlensaures Natrium fällt basisch kohlensaures Zink, das im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Phosphorsaures Natrium, Oxalsäure und Ferrocyankalium fällen die Zinkoxydsalze weiss. Die wichtigsten Zinksalze sind das kohlensaure Zink und das schwefelsaure Zink.

Kohlensaures Zinkoxyd. Das neutrale kohlensaure Zinkoxyd ($ZnCO_3$) kommt in der Natur als Zinkspath (oder edler Galmei) vor. Es ist das am häufigsten zur Darstellung des metallischen Zinks angewendete Erz. Künstlich stellt man es durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von kohlensaurem Zinkhydroxyd in kohlensäurehaltigem Wasser dar. Wenn man die Lösung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Natrium fällt, so erhält man eine Verbindung, welche die Formel $ZnCO_3 + 2Zn(OH)_2 + H_2O$ hat. Die letztere Verbindung dient zur Darstellung des auf nassem Wege erhaltenen Zinkoxydes und bisweilen auch, anstatt des Bleiweisses, als Deckfarbe, welche vor dem Bleiweiss den Vorzug hat, dass sie durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt wird.

Schwefelsaures Zink. Das schwefelsaure Zink oder der Zinkvitriol $ZnSO_4 + 7H_2O$ kommt bisweilen in der Natur als secundäres Product durch Verwitterung von Zinkblende entstanden, krystallinisch oder in Grubenwässern gelöst vor. Der Zinkvitriol krystallisirt mit sieben Molekülen Wasser in geraden rhombischen Säulen, die zusammenziehend schmecken, sich leicht in Wasser lösen, an der Luft verwittern, beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, endlich bei fortgesetztem Erhitzen alles Wasser verlieren und das trockne Salz als weisse Masse hinterlassen. Bei starkem Erhitzen zersetzt es sich in zurückbleibendes Zinkoxyd und in entweichende Schwefelsäure, schweflige Säure und Sauerstoff ($ZnSO_4 = ZnO + SO_2 + O$). Mit Kohle geglüht, wird es zu Schwefelzink reducirt. Man erhält den Zinkvitriol als Nebenproduct bei der Wasserstoffentwickelung mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure, und im Grossen, indem man die Zinkblende röstet, die Masse mit Wasser auszieht, die Lösung abdampft und zum Krystallisiren hinstellt. Der Zinkvitriol dient in dem Kattundrucke und als Zusatz zu den Oelen, behufs der Firnissbereitung, zur Darstellung verschiedener Zinkpräparate und endlich in der Medicin als adstringirendes Mittel.

Reagentien auf Zink. Das Zink lässt sich in Lösungen durch die bei dem Zinkoxyd angegebenen Substanzen nachweisen; namentlich dient sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniumhydrosulfid zu seiner Erkennung. Vor dem Löthrohre lässt sich das metallische Zink leicht entzünden und beschlägt die Kohle gelb, der Beschlag wird nach dem Erkalten weiss. Zinkoxyd giebt mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und geglüht die unter dem Namen Rinmann's Grün bekannte und bereits bei dem Kobalt angeführte grüne Farbe.

Kadmium (Cd.).

(Atomgewicht = 112; spec. Gewicht = 8,6 — 9,05.)

Kadmium. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Kadmium ist eines der seltneren Metalle, es macht einen steten Begleiter des Zinks aus und findet sich mit dem Zink in der Blende und dem Galmei. Ausserdem kommt es mit Schwefel verbunden im Greenokit (CdS) vor.

Das Kadmium hat den Glanz und das Ansehen des Zinnes, faserigen Bruch, färbt beim Reiben ab, knirscht beim Biegen wie das Zinn, lässt sich zu Blättern strecken und zu Draht ziehen; das

jetzt im Handel vorkommende von der Königshütte in Schlesien schmilzt bei 315 bis 316° (nach Wood); kurz vor dem Schmelzen läuft es gelb an; bei 430° verflüchtigt es sich noch nicht merklich, bei 720° (nach Deville) siedet es und verwandelt sich in Dämpfe. An der Luft bleibt es unverändert, beim Erhitzen aber entzündet es sich und verbrennt zu rothbraunem Oxyd. In Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwickelung; von dem Zinn unterscheidet es sich durch seine vollkommene Löslichkeit in Salpetersäure. Um das Kadmium aus den Zinkerzen darzustellen, löst man die Oxyde beider in Schwefelsäure und fällt aus dieser Lösung das Kadmium durch Schwefelwasserstoff; das entstandene Schwefelkadmium wird in Salzsäure gelöst, durch kohlensaures Ammoniak in kohlensaures Kadmium verwandelt und das erhaltene kohlensaure Salz mit Kohle gemengt in einer Thonretorte geglüht, wobei Kadmium überdestillirt ($CdCO_3 + 2C = Cd + 3CO$); nach einer anderen Methode löst man das zinkhaltige Kadmium in Schwefelsäure und legt in die Auflösung Zinkplatten, wodurch das Kadmium vollständig und fast ganz rein ausgefällt wird.

Oxydationsstufen des Kadmiums. Das Kadmium verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kadmiumsuboxyd Cd_2O, das man als grünes Pulver durch Erhitzen des oxalsauren Kadmiums erhält, und zu Kadmiumoxyd CdO.

Kadmiumoxyd. Das Kadmiumoxyd CdO ist ein rothbraunes, unschmelzbares, nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches, in Säuren leicht lösliches Pulver, das durch Verbrennen des Kadmiums an der Luft oder durch Glühen des kohlensauren Salzes erzeugt wird. Krystallinisch erhält man es durch starkes Glühen von salpetersaurem Kadmium; es ist im auffallenden Lichte dunkel-blauschwarz, im durchfallenden Lichte dunkelbraun mit einem Stich ins Violette. Das Kadmiumhydroxyd $Cd(OH)_2$ erhält man als weissen Niederschlag durch Fällen der Kadmiumsalze mit Kalium- oder Natriumhydroxyd. Es ist unlöslich in überschüssigem Kaliumhydroxyd, löslich aber in Ammoniak.

Schwefelkadmium. Das Schwefelkadmium CdS kommt in der Natur als Greenokit vor und wird künstlich dargestellt, indem man durch eine Lösung eines Kadmiumsalzes Schwefelwasserstoffgas leitet. Man erhält es auf diese Weise als schöngelbes Pulver, das als Malerfarbe Anwendung findet. Von dem Schwefelarsen lässt sich das Schwefelkadmium leicht dadurch unterscheiden, dass das letztere sich nicht in Kali, Ammoniak und Schwefelammonium löst, während das Schwefelarsen darin leicht aufgelöst wird.

Chlorkadmium. Das Chlorkadmium $CdCl_2$ erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Kadmium mit Chlornatrium in Gestalt glimmerähnlicher Blättchen, die an der Luft ihren Glanz verlieren und durch Wasseraufnahme zu einem weissen Pulver zerfallen. Aus der concentrirten Lösung des Oxydes in Salzsäure krystallisirt es in farblosen Prismen von der Formel $CdCl_2 + 2 H_2O$.

Die Kadmiumsalze. Die Verbindungen des Kadmiumoxydes mit den Säuren oder die Kadmiumsalze sind farblos und den Zinksalzen ausserordentlich ähnlich; aus ihren Lösungen wird das Kadmiumoxyd durch fixe Alkalien als weisses Hydrat gefällt, das sich in Ammoniak, nicht aber in den übrigen Alkalien löst. Ferrocyankalium fällt dieselben weiss, Zink schlägt daraus das Kadmium metallisch nieder. Von diesen Salzen sind zu erwähnen das kohlensaure und das schwefelsaure Kadmium. Das erstere ($CdCO_3$) erhält man als weissen Niederschlag, wenn man ein lösliches Kadmiumsalz mittelst kohlensaurem Ammoniak fällt; das schwefelsaure Salz ($CdSO_4 + 3 H_2O$) stellt man durch Auflösen von Kadmium in verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung dar.

Reagentien auf Kadmium. Das Verhalten des Kadmiumoxydes in Lösungen gegen Schwefelwasserstoff, die Löslichkeit desselben in Ammoniak und die Nichtlöslichkeit in kohlensaurem Ammoniak können zum Erkennen des Kadmiums benutzt werden. Vor dem Löthrohre lässt sich das Kadmium in Verbindungen dadurch nachweisen, dass die Substanz auf der Kohle mit kohlensaurem Natrium erhitzt, die Kohle braunroth beschlägt. In dünnen Lagen ist der Beschlag rothbraun; von der äussersten Grenze des Beschlages an erscheint die Kohle bisweilen pfauenschweifig angelaufen.

Chrom (Cr).

(Atomgewicht = 52; spec. Gewicht = 6,8.)

Chrom. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Chrom kommt in der Natur selten und stets oxydirt vor; am häufigsten ist unter seinen Erzen der Chromeisenstein, der im Wesentlichen aus einer Verbindung von Eisenoxydul mit Chromoxyd FeO, Cr_2O_3 besteht. Der Chromeisenstein kann deshalb als Magneteisenstein betrachtet werden, in welchem das Eisenoxyd durch das isomorphe Chromoxyd vertreten worden ist. In dem Chromeisenstein findet sich das Eisen zum Theil durch Magnesium und das Chrom zum Theil durch Aluminium ersetzt.

Unter den übrigen natürlich vorkommenden Chromverbindungen ist noch das Rothbleierz $PbCrO_4$ zu erwähnen. Das metallische Chrom ist zinnweiss, von hohem Glanze, krystallisirt rhomboëdrisch, ist äusserst hart, spröde, sehr strengflüssig, läuft, an der Luft zum Glühen erhitzt, gelb und blau an, wie Stahl, ohne zu verbrennen. Salzsäure löst das Chlor leicht auf, verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen; von Salpetersäure wird es nicht angegriffen. In Chlorgas erhitzt, verglimmt es lebhaft zu violettem Chromchlorid. Man erhält das Chrom durch Reduction des Chromoxydes, in der Weissglühhitze mit Kohle, oder vortheilhafter durch Einwirkenlassen von Natriumdämpfen auf wasserfreies Chromchlorür, oder durch Behandeln von violettem Chromchlorid mit schmelzendem Zink, oder endlich durch Behandeln einer wässerigen Lösung von Chromchlorid mit Natrium-Amalgam, wobei sich Chrom-Amalgam bildet, von welchem das Quecksilber abdestillirt wird. Das Chrom zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, allen seinen Verbindungen schöne Farben zu ertheilen.

Oxydationsstufen des Chroms.

Die Oxydationsstufen des Chroms sind denen des Mangans ähnlich; ebenso wie das Mangan, verbindet sich das Chrom mit dem Sauerstoff zu:

Chromoxydul . . .	$Cr\,O$,
Chromoxyd . . .	Cr_2O_3,
Chromsäure . . .	$Cr\,O_3$,
und Ueberchromsäure	Cr_2O_7.

Chromoxydul.

Das Chromoxydul CrO kommt in der Natur in den Pyropen, einer Art Granat und wahrscheinlich auch in dem Chromeisenstein vor. Man erhält es als braunen Körper, wenn man Chromchlorür mit Kaliumhydroxyd fällt. Dieser Niederschlag ist zusammengesetzt $Cr(OH)_2$ beim Trocknen verwandelt er sich in Chromoxyd.

Chromoxyd.

Das Chromoxyd Cr_2O_3 ist grün, fast unschmelzbar, unveränderlich an der Luft, wird durch Wasserstoff, Schwefel und Chlor nicht angegriffen, löst sich nicht in Säuren, wenn es vorher geglüht worden ist, ist aber als Hydroxyd darin sehr leicht löslich. Mit Kali, Natron, Salpeter oder chlorsaurem Kalium geschmolzen wird es zu Chromsäure oxydirt. Krystallisirtes Chromoxyd ist dunkelgrün, fast schwarz, ritzt Bergkrystall und Topas und hat die Form des krystallisirten Eisenoxydes und der krystallisirten Thonerde. Das spec. Gewicht dieser Krystalle = 5,21. Das Chromoxyd wird

durch Erhitzen des Hydroxydes, ferner durch Erhitzen von zweifachchromsaurem Ammoniak und chromsaurem Quecksilberoxydul dargestellt. Erhitzt man ein Gemenge von chromsaurem Kalium mit Schwefel bis zum Rothglühen und zieht man die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus, so löst sich in dem Wasser schwefelsaures Kalium und Schwefelkalium, und Chromoxyd bleibt zurück. Das krystallinische Chromoxyd stellt man dar, indem man Chlorchromsäure in einer porzellanenen Retorte erhitzt; es entweichen Chlor und Sauerstoff, während sich das Chromoxyd in schönen dunkelgrünen Krystallen in den Retortenhals absetzt. Das wasserfreie Chromoxyd besitzt ähnlich dem Platinschwamm die Fähigkeit, Sauerstoff zu verdichten und dadurch oxydirbare Gase und Dämpfe kräftig zu oxydiren; es verwandelt schweflige Säure in Schwefelsäure, Alkoholdampf in Essigsäure. Das Chromoxyd wird in der Farbenfabrikation, dann in der Glasfabrikation zum Grünfärben des Glases und in der Glas- und Porzellanmalerei angewendet.

Chromhydroxyd. Das Chromhydroxyd (Chromoxydhydrat) $Cr(OH)_3$ oder $Cr_2(OH)_6$ ist von graugrüner bis schwarzgrauer Farbe und löst sich in Säuren. Die Lösung ist gewöhnlich von röthlich blauer Farbe, beim Erhitzen geht diese Farbe in eine grüne über. Früher glaubte man, in Folge dieser Farbenveränderung zwei isomere Modificationen des Chromoxydes annehmen zu müssen. Es ist aber in neuerer Zeit gezeigt worden, dass dieselbe, mindestens in einigen Fällen, durch das Austreten von chemisch gebundenem Wasser bedingt sei. Man erhält das Chromhydroxyd durch Fällen einer Chromoxydsalzlösung mittelst Ammoniak, oder durch Reduction eines chromsauren Salzes durch Sieden mit Salzsäure und einer organischen Substanz wie Zucker, Oxalsäure, Stärke und Fällen der erhaltenen Chromchloridlösung mittelst Ammoniak.

Chromsuperoxyd. Das Chromsuperoxyd CrO_2 (?) ist die dem Mangansuperoxyd entsprechende Oxydationsstufe des Chroms. Man erhält sie durch gelindes Erhitzen von salpetersaurem Chromoxyd oder eines Gemenges von Chromhydroxyd mit Chromsäure. Sie erscheint als dunkelbraunes Pulver und kann sowohl als eine eigene Oxydationsstufe des Chroms als auch als chromsaures Chromoxyd angesehen werden ($CrO_3 + Cr_2O_3 = 3\,CrO_2$).

Chromsäure. Die Chromsäure CrO_3 kommt in der Natur als chromsaures Blei (Rothbleierz) vor. Sie erscheint als Anhydrid als eine rothe Masse oder in Gestalt von schönen rothen Krystallen, die

an der Luft zerfliessen und sich in Wasser mit orangegelber Farbe lösen. Beim Erhitzen schmilzt sie, verwandelt sich aber schon bei 300° in Chromoxyd und Sauerstoff. Mit organischen Körpern zusammengebracht, reducirt sie sich unter Sauerstoffabgabe zu Chromoxyd und ist eine der am stärksten oxydirenden Substanzen. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich eine rothe, krystallisirbare, leicht zerfliessliche Verbindung, die sich beim Erhitzen in Sauerstoff und schwefelsaures Chromoxyd zersetzt. Mit Salzsäure giebt sie eine Art Königswasser, indem Chromchlorid und Wasser sich bilden, während freies Chlor in der Flüssigkeit gelöst bleibt ($2\,CrO_3 + 12\,ClH = Cr_2Cl_6 + 6\,H_2O + 3\,Cl_2$). Die Chromsäure ist mit der Schwefelsäure isomorph. Man stellt die Chromsäure dar, indem man aus einer Platinretorte ein Gemenge von vier Theilen chromsaurem Blei, drei Theilen Flussspath und fünf Theilen concentrirter Schwefelsäure destillirt. Es bildet sich schwefelsaures Blei und schwefelsaures Calcium, während Dämpfe vom Chromfluorid übergehen, die in eine mit Wasserdampf beladene Atmosphäre geleitet, sich zu Fluorwasserstoffsäure und zu Chromsäure zersetzen. — Einfacher erhält man die Chromsäure entweder durch Zersetzen von chromsaurem Barium mit Schwefelsäure, oder durch Fällen einer Lösung von chromsaurem Kalium mit Kieselflusssäure, es fällt Kieselfluorkalium zu Boden und in Lösung bleibt Chromsäure, welche durch Abdampfen erhalten wird. Unrein stellt man sie durch Zersetzen von doppelt-chromsaurem Kalium (dichromsaurem Kalium) mit concentrirter Schwefelsäure dar, das niederfallende, aus Chromsäure bestehende Pulver wird von der Flüssigkeit durch Filtriren durch Glaspulver oder durch Schiessbaumwolle getrennt.

Ueberchromsäure.

Die Ueberchromsäure Cr_2O_7 ist nur in ihrer Lösung in Aether bekannt. Die Lösung ist von blauer Farbe; man erhält sie, wenn man eine Lösung von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd zusammenbringt. Sie ist noch wenig untersucht.

Verbindungen des Chroms mit anderen Elementen.

Unter den Verbindungen des Chroms mit anderen Elementen sind zu erwähnen das Schwefelchrom und das Chlorchrom. Das dem Chromoxyd analog zusammengesetzte Schwefelchrom oder Chromsulfuret Cr_2S_3 ist ein graues oder krystallinisch graphitähnliches Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft unter Entwickelung von schwefliger Säure in Chromoxyd verwandelt. Man erhält es durch starkes Glühen von Chromoxyd mit Schwefelkalium unter Abschluss der Luft. Das Chromchlorür

$CrCl_2$ wird dargestellt, indem man das nachstehende Chromchlorid in der Glühhitze mit Wasserstoffgas behandelt $CrCl_3 + H_2 = H_2Cl + CrCl_2$). Es erscheint als weisse gefilzte Masse, die sich in Wasser mit blauer Farbe löst, und in dieser Lösung schnell unter Absorption von Sauerstoff in Oxychlorid übergeht, dessen Lösung grün ist. Das Chromchlorid $CrCl_3$ oder Cr_2Cl_6 stellt durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle, in einem Strome Chlorgas erhalten, eine glimmerartig-krystallinische, pfirsichblütrothe, in dünner Lage durchsichtige Substanz dar, die sich auf der Haut gleich Talk verreiben lässt und in neuerer Zeit als Farbensubstanz angewendet worden ist. Es ist in Wasser fast unlöslich, durch Zusatz einer geringen Menge von Chromchlorür wird es aber in Wasser leicht löslich. Die Lösung ist von grüner Farbe. Das durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure und Abdampfen zum Trocknen erhaltene Chromchlorid ist von schwarzgrüner Farbe. Die Chlorchromsäure CrO_2Cl_2 erhält man durch Destillation eines Gemenges von Kochsalz und gelb-chromsauren Kalium mit Schwefelsäure. Sie erscheint als eine blutrothe Flüssigkeit von 1,92 spec. Gewicht, welche an der Luft dicke gelb-rothe Dämpfe ausstösst, bei 117° siedet und mit Wasser zusammengebracht in Chromsäure und Salzsäure zerfällt. Durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, zerfällt sie in Chlor, Sauerstoff und krystallinisches Chromoxyd.

Chromoxydsalze. Die Verbindungen des Chromoxydes mit den Säuren oder die Chromoxydsalze zeigen meistens im krystallisirten Zustande eine violette Farbe, während ihre Lösungen eine grüne besitzen. Kaliumhydroxyd fällt aus denselben einen bläulichen Niederschlag von Chromhydroxyd, das sich im Ueberschusse des Fällungsmittels mit grüner Farbe wieder löst, durch längeres Kochen der Lösung sich aber wieder abscheidet. Das Chromhydroxyd verhält sich wie eine schwache Säure und bildet mit Basen die chromigsauren Salze oder Chromite. Ammoniak erzeugt ebenfalls einen Niederschlag von Hydrat, der sich aber nur in sehr geringer Menge im Ueberschusse mit pfirsichblüthrother Farbe löst. Ferrocyankalium und Schwefelwasserstoff geben in den Lösungen der Chromoxydsalze keinen Niederschlag, Ammonhydrosulfid scheidet, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Chromhydroxyd ab.

Chromalaun. Unter den Chromoxydsalzen ist zu erwähnen das Doppelsalz des schwefelsauren Chrom mit schwefelsauren Kalium, der Chromalaun $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$. Derselbe krystallisirt wie der gewöhnliche Alaun in Oktaëdern, aber in solchen von dunkel-

purpurner Farbe. Eine mit kaltem Wasser erhaltene Lösung des Chromalauns ist von violetter Farbe, erhitzt man dieselbe aber bis auf 60°, so findet Dissociation statt; es geht die Farbe in eine grüne über, und man erhält beim Abdampfen Krystalle von schwefelsaurem Kalium, während schwefelsaures Chrom aufgelöst in der Mutterlauge zurückbleibt. Der Chromalaun wird auf folgende Weise am einfachsten dargestellt: Man mischt drei Theile einer gesättigten Lösung von neutralem-chromsauren Kalium zuerst mit einem Theil concentrirter Schwefelsäure und dann mit zwei Theilen Alkohol, welche letztere aber nur allmälig und in kleinen Portionen hinzugegossen werden müssen, um eine Erwärmung des Gemisches, die eine Dissociation des Chromalauns zur Folge haben würde, zu vermeiden. Aus dieser Lösung krystallisirt der Chromalaun heraus.

Chromsaure Salze. Die Chromsäure verbindet sich mit den Basen zu den chromsauren Salzen oder Chromaten, die grösstentheils eine gelbe oder rothe Farbe besitzen. Die meisten der chromrauren Salze sind in Wasser löslich, davon ausgenommen sind das Barium-, Blei-, Wismuth-, Silber- und Quecksilbersalz.

Neutrales chromsaures Kalium. Das neutrale-chromsaure Kalium K_2CrO_4. Es krystallisirt in citrongelben, undurchsichtigen, rhombischen Säulen und ist von kühlendem bitterlichem Geschmacke. Beim Erhitzen schmilzt es und färbt sich dabei grün. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, nicht aber in Alkohol und hat grosse Neigung, in das zweifach-chromsaure Kalium überzugehen. Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln es sogleich in diese Verbindung. Man stellt das neutral-chromsaure Kalium dar, indem man gemahlenen und geschlämmten Chromeisenstein mit Salpeter zusammenschmilzt. Der Salpeter giebt bei seiner Zersetzung Sauerstoff an das Chromoxyd ab, und verwandelt dasselbe in Chromsäure, welche sich mit dem Kali zu chromsaurem Kalium verbindet. Das durch die Zersetzung der Salpetersäure entstandene Stickoxyd entweicht hierbei. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung bis zum Erscheinen einer Salzhaut abgedampft. Neuerdings stellt man das neutrale Salz meist durch Neutralisation des zweifach-chromsauren Kaliums mit kohlensaurem Kalium dar. Man benutzt dieses Salz in der Schwarzfärberei; in Verbindung mit dem Campecheholzdecoct, zur Darstellung der Runge'schen Chromtinte (indem man zu 1000 Th. einer Abkochung von 1 Th. Campecheholz mit 8 Th. Wasser, genau einen Theil neutrales-chromsaures Kalium setzt), sowie zur Herstellung der anderen löslichen und unlöslichen Chromsalze.

Zweifach-chromsaures Kalium. Das zweifach-chromsaure Kalium (dichromsaures Kalium) $K_2Cr_2O_7$ krystallisirt in dunkelorangerothen, dem triklinoëdrischen Systeme angehörenden Krystallen. Dieselben sind wasserfrei, an der Luft unveränderlich, unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser, aber minder leicht als das neutrale Salz. Dieses Salz schmilzt in der Hitze. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt es Sauerstoffgas ab und zerfällt in schwefelsaures Chrom-Kalium. Man stellt es dar, indem man zu einer Lösung des neutralen Salzes so lange Salpetersäure setzt, bis dieselbe eine rothe Farbe angenommen hat; beim Abdampfen der Lösung erhält man das Salz in schönen Krystallen. Das zweifach-chromsaure Kalium findet ausgedehnte Anwendung in der Farbenfabrikation, in der Färberei und Zeugdruckerei und in der Theerfarbenindustrie zur Darstellung von Anilinviolett, Anilingrün und von Alizarin aus Anthracen. Die Lösung des zweifach-chromsauren Kaliums findet in der volumetrischen Analyse als Oxydationsmittel (welchem als Reductionsmittel das Zinnchlorür oder eine Eisenoxydullösung gegenübersteht) häufige Anwendung. Wenn man 3 Th. zweifach-chromsaures Kalium mit 4 Th. Salzsäure und etwas Wasser gelinde erwärmt, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit rothe Krystalle von zweifach-chromsaurem Chlorkalium $KClCrO_3$. Diese Krystalle geben beim Erhitzen bis auf 100° ihr Chlor fast vollständig ab.

Chromsaures Blei. Das chromsaure Blei $PbCrO_4$ kommt, wie schon erwähnt wurde, in der Natur als Rothbleierz oder rother Bleispath in schiefen rhombischen Säulen von 5,75 spec. Gewichte krystallisirt vor. Das künstlich dargestellte ist von citronengelber bis dunkelorangegelber Farbe, je nachdem man bei der Darstellung Wärme anwendete oder Kaliumhydroxyd vorwalten liess. Man erhält das chromsaure Blei, indem man essigsaures Blei mit neutralem chromsaurem Kalium zersetzt; es entsteht ein gelber Niederschlag der fraglichen Verbindung, während essigsaures Kalium aufgelöst bleibt. Enthält das neutrale chromsaure Kalium freies Alkali, so ist der entstehende Niederschlag von orangerother Farbe, während bei vorhandener Säure mehr ein citronengelber Niederschlag sich erzeugt. Das chromsaure Blei ist unter dem Namen Chromgelb (Königsgelb) als Malerfarbe bekannt. Behandelt man das Chromgelb in der Siedehitze mit verdünnter Kalilauge, so wird die Hälfte der Chromsäure entzogen und es bildet sich eine rothe Verbindung, die den Namen Chromroth (Chromzinnober) führt und die Zusammensetzung $PbCrO_4 + Pb(OH)_2$ hat. Dieselbe Verbindung erhält

man krystallinisch, wenn man in schmelzenden Salpeter neutrales chromsaures Blei einträgt und nach dem Erkalten die Masse mit Wasser auszieht.

Chromsaures Silber. Das chromsaure Silber Ag_2CrO_4 erscheint als purpurrothes, krystallinisches Pulver, das durch Fällen einer Lösung von chromsaurem Kalium mit salpetersaurem Silber erhalten wird.

Reagentien auf Chrom. Alle Chromverbindungen lassen sich vor dem Löthrohre leicht dadurch erkennen, dass durch sie die Phosphorsalz- und Boraxperle schön smaragdgrün gefärbt wird, die Färbung bleibt in der inneren und äusseren Flamme dieselbe (Unterschied vom Kupfer). Ist das Chrom als Chromsäure in einer Lösung vorhanden, so entsteht durch essigsaures Blei und salpetersaures Wismuth ein gelber Niederschlag; Silbersalze geben einen purpurrothen, Quecksilberoxydulsalze einen ziegelrothen, Bariumsalze einen gelben Niederschlag; durch Kochen derselben mit Salzsäure und Alkohol verschwindet die gelbe oder rothe Farbe der Lösung und geht, indem sich Chromchlorid bildet, in eine grüne Flüssigkeit über. Mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, entwickeln die chromsauren Salze gelbrothe Dämpfe von Chlorchromsäure. Chromoxyd weist man in einer Verbindung durch Zusammenschmelzen mit Salpeter nach, die geschmolzene Masse giebt beim Ausziehen mit Wasser eine gelbe Lösung von chromsaurem Kalium.

Acht weniger wichtige Metalle.

Acht weniger wichtige Metalle. Auf das Chrom folgen acht weniger wichtige Metalle, von denen nur die wesentlichsten Charaktere angegeben werden sollen, diese Metalle sind das Vanadin, Wolfram, Molybdän, Osmium, Ruthenium, Tantal, Niobium und Titan.

Vanadin. Das Vanadin (Vd; Atomgewicht = 51,3) findet sich in der Natur in einigen schwedischen Eisenerzen, in dem Dechenit ($Pb_3(VdO_4)_2$) und Aräoxen, einer Verbindung der Vanadinsäure mit Blei und Zink, in dem Roth- oder Braunbleierz von Ximapan in Mexico, oder Vanadinit, einer Verbindung von vanadinsaurem Blei mit Chlorblei $3(Pb_3(VdO_4)_2) + PbCl_2$, und in dem Volborthit (vanadinsaurem Kupfer). In geringer Menge kommt es in manchen Eisen- und Kupfererzen, im Uranpecherz, in gewissen Thonen Hohofenschlacken u. s. w.

vor. Das Vanadin wird durch Reduction der Vanadinsäure mittels Kalium dargestellt; es ist silberweiss, von starkem Glanze und 5,5 spec. Gewicht, nicht hämmerbar, verändert sich nicht an der Luft und im Wasser, verbrennt aber beim Erhitzen an der Luft. Die Oxydationsstufen und die Eigenschaften der Verbindungen ähneln denen des Chroms. Die Vanadinsäure Vd_2O_5 ist ein gelbbraunes Pulver, das sich in mehr als 1000 Th. siedenden Wassers löst und durch die meisten organischen Substanzen, ähnlich der Chromsäure, zu Oxyd reducirt wird. Das vanadinsaure Ammoniak ist in Salmiaklösung unlöslich und giebt mit Gallustinctur Tinte (Vanadintinte). Das Vanadinoxyd VO_2 ist im wasserfreien Zustande ein dunkelblaues Pulver, als Hydroxyd graulichweiss. Die Oxydsalze sind blau oder grün, die vanadinsauren Salze gelb oder roth. In Phosphorsalz und Borax lösen sich die Oxyde des Vanadins in der Oxydationsflamme mit gelber, in der Reductionsflamme mit smaragdgrüner Farbe auf.

Wolfram. Das Wolfram (W; Atomgewicht = 184) Tungsteinmetall oder Scheelium findet sich als wolframsaures Calcium im Tungstein oder Scheelspath $CaWO_4$, in dem Mineral Wolfram als RWO_4, in welcher Formel R Eisen und Mangan bedeutet, in dem Hübnerit $MnWO_4$ und in dem Wolframbleierz, Stolzit oder Scheelbleispath $PbWO_4$. Das metallische Wolfram hat die Farbe und den Glanz des Eisens und das hohe spec. Gewicht von 17,9 — 18,26; an der Luft erhitzt, läuft es stahlblau an, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Wolframsäure. Es wird durch keine Säure, auch nicht durch Königswasser angegriffen, eben so wenig durch concentrirte Kalilauge. Das Wolfram verbindet sich mit Sauerstoff zu Wolframoxyd (Dioxyd) WO_2, braunes amorphes Pulver, welches sich durch die Einwirkung von Wasserstoff und Wolframsäureanhydrid bildet und zu Wolframsäure (als Anhydrid WO_3, als Hydroxyd WO_5H_4). Ein intermediäres Oxyd ist das wolframsaure Wolframoxyd $WO_2 + WO_3$ oder W_2O_5, ein blaues Pulver. Die Wolframsäure WO_3 durch Zerlegen des Tungsteines mit Salpetersäure erhalten, erscheint als Anhydrid als gelbes, als Hydroxyd als weisses Pulver, welches in Säuren fast unlöslich ist. Durch Dialyse kann man auch in Wasser lösliche Wolframsäure erhalten. Die Wolframverbindungen lassen sich vermittelst des Löthrohres entdecken, sie ertheilen der Phosphorsalzperle in der inneren Flamme eine blaue Farbe, welche in der äusseren Flamme fast gänzlich verschwindet. Auf Zusatz von etwas Eisen wird die Perle blutroth ge-

färbt. Setzt man zu einer Mischung eines wolframsauren Salzes mit Salzsäure Zink, so entseht zunächst die obengenannte blaue Verbindung von wolframsaurem Wolframoxyd, und später fallen kupferrothe Schuppen von Wolframoxyd nieder.

Molybdän. Das Molybdän (Mo; Atomgewicht = 92) kommt in der Natur mit Schwefel verbunden als Molybdänglanz MoS_2 und als molybdänsaures Bleioxyd in dem Gelbbleierz $PbMoO_4$ vor. Das Metall ist von zinnweisser Farbe, etwas geschmeidig und hat ein spec. Gewicht von 8,6. Bei Luftzutritt erhitzt, oxydirt es sich zu Molybdänoxyd, bei noch stärkerem Erhitzen zu Molybdänsäure. Die Verbindung des Molybdänoxydes mit der Molybdänsäure ist ebenfalls als blaue Farbe (Molybdänindig, Mineralindig) angewendet worden, eine allgemeinere Anwendung derselben verhindert ihr hoher Preis. Die wichtigste Verbindung des Molybdäns ist das molybdänsaure Ammoniak $(NH_4)_2MoO_4$, welches man durch Auflösen der durch Rösten des Molybdänglanzes erhaltenen Molybdänsäure in Ammoniak und Krystallisirenlassen der Lösung darstellt. Dieses Salz giebt in Salpetersäure oder Salzsäure gelöst das vortrefflichste Reagens auf Phosphorsäure ab. Die geringste Spur derselben verräth sich, wenn man dieselbe mit der erwähnten Lösung erhitzt, durch einen entstehenden citronengelben Niederschlag, der aus molybdänsaurem Ammoniak, plus der in der Lösung enthaltenen Phosphorsäure besteht. Diese Phosphor-Molybdänsäure $(10 MoO_3 + H_3PO_4)$ ist in ihrer Lösung eines der vortrefflichsten Reagentien auf organische Basen. Die Molybdänverbindungen geben der Phosphorsalzperle vor dem Löthrohre in der inneren Flamme eine schöne grüne Färbung. Die Boraxperle wird in der inneren Flamme braunroth gefärbt. Kleine Mengen von Molybdänsäure weist man nach, indem man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen einer mit Salzsäure angesäuerten verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisen setzt, wodurch, bei Anwesenheit von Molybdänsäure in Folge der Reduction der Molybdänsäure, augenblicklich eine blaue Färbung eintritt. Durch diese Reaction lässt sich die Molybdänsäure von der Wolframsäure unterscheiden.

Tantal. Niobium. Die zwei Metalle, das Tantal (Ta = 182) und Niobium (Nb = 95) kommen gemeinschaftlich oder einzeln in folgenden Mineralien vor: im Tantalit (ein Gemenge von tantalsaurem und zinnsaurem Mangan- und Eisen), im Columbit (eine Verbindung von Niobsäure mit Eisen), im Samarskit (niob- und tantalsaures Eisen,

Mangan, Yttrium) u. s. w. Da die scharfe Trennung dieser Körper noch nicht gelungen ist, so lassen sich genaue Eigenschaften derselben nicht angeben. Das Tantal hat seinen Namen von Tantalus, das Niobium von der Niobe, der Tochter des Tantalus[1]).

Titan. Das Titan ($Ti = 50$) findet sich als Titansäureanhydrid in den Mineralien Rutil, Anatas und Brookit, als Titaneisen (in den Mineralien Menakan, Iserin, Nigrin, Ilmenit), d. i. eine Verbindung des Titanoxydes mit Eisenoxyd, die isomorph mit dem Eisenglanz ist, als titansaurer Kalk $CaTiO_3$ im Perowskit, in Verbindung mit Kieselsäure in dem Titanit (Sphen): ($CaTiO_3 + CaSiO_3$) und in dem seltenen, seiner Zusammensetzung wegen merkwürdigen Aeschynit; dieses Mineral besteht aus Titansäure, Niobsäure, Ceroxydul, Lanthanoxyd, Yttererde und Eisenoxydul. Ausserdem findet sich die Titansäure in kleinen, bis zu 2 und 3 Proc. steigenden Mengen in sehr vielen Silicaten und Thonarten. Das Titan ist ein dunkelgraues, nicht krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskope betrachtet die Farbe des Eisens und vollkommenen Metallglanz zeigt, beim Erhitzen an der Luft unter glänzender Feuererscheinung verbrennt, das Wasser beim Kochen zersetzt und sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Die kupferfarbenen Titanwürfel, die man häufig in den im Gestell der Hohöfen befindlichen Eisenmassen (in der sogenannten Sau) antrifft, sind nach Wöhler's Untersuchungen kein metallisches Titan, sondern eine Verbindung von Stickstofftitan mit Titancyanür ($3Ti_3N + TiCN$). Mit Sauerstoff bildet das Titan das Titanoxyd Ti_2O_3 und die Titansäure TiO_2. Die Titanverbindungen ertheilen der Phosphorsalzperle in der inneren Flamme eine violette Färbung, die auf Zusatz von Eisen blutroth wird. Die blaue Farbe vieler Hohofenschlacken soll von Titan (wenn nicht von Ultramarin) herrühren.

1) Das Pelopium (von Pelops, dem Sohne des Tantalus) ist neuerlich aus der Reihe der Elemente gestrichen worden. Nicht besser ist es dem 1860 von v. Kobell entdeckten Dianium ergangen.

Vierte Gruppe.

Zinn (Sn).

(Atomgewicht = 118; spec. Gewicht = 7,29).

Zinn. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Zinn kommt in der Natur nie gediegen, sondern oxydirt als Zinnstein (SnO_2) und als Schwefelzinn mit anderen Metallen verbunden im Zinnkies vor. Das Zinn ist eines von den schon in den ältesten Zeiten bekannten Metallen; es ist von silberweisser Farbe, hat starken Metallglanz, ist so weich, dass es mit dem Messer geschnitten werden kann, aber dennoch so spröde, dass es beim Biegen, indem seine Theile von einander reissen und das krystallinische Gefüge sich trennt, ein eigenthümliches Geräusch, das Schreien oder Knirschen des Zinnes zeigt. Nach mehrmaligem Hin- und Herbiegen bricht das Zinn und zeigt einen hakigen Bruch. Das Zinn kann zu Blättern ausgewalzt werden (Stanniol oder Zinnfolie), die oft nur 0,01 Zoll stark sind und dann unächtes Silber oder Schlagsilber heissen. Das Zinn schmilzt bei 228°. Wie oben angegeben worden ist, beträgt das spec. Gewicht des geschmolzenen Zinnes 7,29; da das im Handel vorkommende Zinn gewöhnlich mit anderen Metallen verunreinigt ist, die sämmtlich ein höheres spec. Gewicht, als das des Zinnes haben, so hat man in der Bestimmung des spec. Gewichtes des Zinnes ein Mittel, seine Reinheit zu prüfen. Je geringer das spec. Gewicht ist und je mehr es sich der Zahl 7,29 nähert, desto reiner ist das Zinn. Beim Reiben zeigt es einen eigenthümlichen Geruch. An der Luft behält es seinen Glanz lange Zeit, endlich aber überzieht es sich mit einem grauen Häutchen von Oxydul. Dieses Häutchen bildet sich stärker, wenn man Zinn im geschmolzenen Zustande der Luft aussetzt (Zinnasche). Das Zinn löst sich in heisser Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung zu Zinnchlorür ($SnCl_2$), in Königswasser zu Chlorid ($SnCl_4$); von Salpetersäure wird es zu Zinnoxyd oxydirt, welches in der überschüssigen Säure sich nicht löst.

Gewinnung des Zinns. Wenn der Zinnstein fast nur aus reinem Zinnoxyd besteht und keine anderen Erze enthält, so wird er direct im Gebläseofen mit Kohle geschmolzen, das so erhaltene Zinn ist fast chemischrein und kommt unter dem Namen Malakka-, Banka- und englisches Zinn in den Handel. Der gewöhnliche Zinnstein aber,

sowie er sich in den Gängen der Urgebirge findet, enthält ausser dem Zinnoxyd, Arsen, eine grosse Anzahl anderer Metalle, Schwefel u. s. w.; derselbe muss daher durch Pochen und Waschen von der anhängenden Gangart und durch Rösten von dem grössten Theil des Schwefels und Arsens befreit werden. Darauf wird das Röstproduct der Reduction unterworfen. Das erhaltene Zinn ist aber immer noch unrein und wird durch gelindes Schmelzen von dem grössten Theil der übrigen schweren Metalle befreit. Es führt dann den Namen Blockzinn. Chemisch reines Zinn erhält man, indem man reines, durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure entstandenes Zinnoxyd durch Kohle reducirt.

Anwendung des Zinns.

Das Zinn dient zur Darstellung mehrerer Metalllegirungen, deren spec. Gewicht stets etwas höher ist, als es nach der Berechnung sein sollte. Man fertigt aus demselben Gefässe, oder überzieht Geräthschaften aus anderen Metallen mit Zinn (Verzinnen). Als Stanniol wird es zum Ueberzug verschiedener Apparate und zur Spiegelbelegung benutzt. Unter den Legirungen des Zinnes ist zu erwähnen das Schnellloth, das aus 2 Th. Blei und 1 Th. Zinn besteht, und das Britanniametall, aus 10 Th. Zinn und 1 Th. Antimon bestehend.

Verzinnen.

Das Ueberziehen eines anderen Metalls mit einer Zinnschicht heisst das Verzinnen. Bedingungen desselben sind die, dass die Oberfläche des zu verzinnenden Metalles rein, d. h. oxydfrei sei, und das beim Auftragen des geschmolzenen Zinnes die Oxydation desselben vermindert werde; letzteres geschieht hauptsächlich durch Colophonium und Salmiak, welche beide Substanzen das entstandene Oxyd augenblicklich wieder reduciren. Kupfer lässt sich sehr leicht verzinnen, wenn man in dem Gefäss selbst das Zinn schmilzt und vermittelst eines Wergballens und etwas aufgestreuten Salmiaks das Zinn auf der Oberfläche des Kupfers ausbreitet. Eisenblech wird verzinnt, indem man seine Oberfläche durch Säuren von Rost befreit, es dann in geschmolzenes Fett, darauf in geschmolzenes Zinn eintaucht und das überflüssige anhängende Zinn durch eine Bürste entfernt.

Moiré métallique.

Wenn man verzinntes Blech mit verdünnten Säuren behandelt, so geschieht es häufig, dass sich auf der Oberfläche des Zinnes perlmutterartig schimmernde Zeichnungen zeigen, die davon herrühren, dass das Zinn bei raschem Erkalten krystallisirt, und dass durch das Behandeln mit Säuren diese Krystallisation bloss gelegt

wird. Man nennt solches Blech gemort oder geflammt *(Moiré métallique)*.

Sauerstoffverbindungen des Zinns. Das Zinn kann sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen verbinden, nämlich in dem Verhältniss der gleichen Moleküle, zu Zinnoxydul SnO; in dem Verhältniss von 2 Zinn zu 3 Sauerstoff zu Zinnsesquioxydul Sn_2O_3; und in dem Verhältniss von 1 Zinn zu 2 Sauerstoff zu Zinnoxyd oder Zinnsäure SnO_2.

Zinnoxydul. Das Zinnoxydul SnO kommt nicht fertig gebildet vor; es ist von fast schwarzbrauner Farbe, in Wasser unlöslich, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft unter Erglimmen zu Zinnoxyd. Als Zinnhydroxydul $Sn(OH)_2$ ist es weiss. Säuren lösen das Oxydul auf, die ätzenden Alkalien ebenfalls, die Lösung zersetzt sich aber sehr bald in zinnsaures Kalium, das aufgelöst bleibt, und in metallisches Zinn, das sich ausscheidet. Man erhält das Zinnhydroxydul, wenn man Zinn in concentrirter Salzsäure löst und zu der entstandenen Zinnchlorürlösung kohlensaures Natrium setzt. Durch Erhitzen dieses Hydroxydules in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhält man das Oxydul wasserfrei. Wenn man das Hydroxydul mit verdünnter Kalilösung kocht, so erhält man kleine, dunkelbraun gefärbte Krystalle von wasserfreiem Zinnoxydul. Das Zinnoxydul bildet mit Säuren die Zinnoxydulsalze, welche sich höher zu oxydiren streben und deshalb als Reductionsmittel angewendet werden; sie fällen unter anderen die edlen Metalle, ausgenommen das Gold, metallisch aus ihren Lösungen; das Gold wird als purpurner Niederschlag, der aus Goldoxydul und Zinnoxyd besteht, niedergeschlagen. Zinnoxydulsalze reduciren Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze zu Oxydulsalzen, Chromsäure zu Chromoxyd, Mangansäure zu Manganoxydul. Aus Quecksilberchlorid fällen sie anfangs Quecksilberchlorür, bei Ueberschuss von Zinnoxydulsalz und Erhitzen aber metallisches Quecksilber. Schwefelwasserstoff erzeugt in den Lösungen dieser Salze einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich in gelbem Schwefelammonium als Zinnsulfid auflöst. Ein kohlensaures Zinnoxydulsalz ist nicht bekannt.

Zinnsesquioxyd. Das Zinnsesquioxyd Sn_2O_3 erscheint im frisch gefällten Zustande in Form von Hydroxyd als schleimige, grauweisse Masse, die beim Trocknen in einer sauerstofffreien Atmosphäre sich in schwarzbraunes, wasserfreies Sesquioxyd umwandelt. Man erhält es, indem man in eine Zinnchlorürlösung feuchtes Eisenhydroxyd einträgt und bis zum Sieden erhitzt; es bildet sich Eisenchlorür, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich ausscheidendes Zinnsesquioxyd.

Von dem Oxydul unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in Ammoniak und von dem Oxyd dadurch, dass es mit Goldlösung Goldpurpur giebt.

Zinnoxyd. Das Zinnoxyd oder die Zinnsäure SnO_2 kommt als Anhydrid in der Natur in dem Zinnstein vor. Das Zinnoxyd als Hydroxyd existirt in zwei Modificationen, die das älteste bekannte Beispiel von Isomerie darbieten[1]. Da diese beiden Modificationen aber bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedenes Molekulargewicht haben, so würde man richtiger diese Körper polymer nennen.

Gewöhnliche Zinnsäure. Das a Zinnoxyd (gewöhnliches Zinnhydroxyd) $SnO(OH)_2$ erscheint frisch gefällt als gallertartiger Niederschlag, der Lakmuspapier röthet, beim Trocknen seidenglänzend und zerreiblich wird, sich schon in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, auch in kalter Salpetersäure löst, aus dieser Lösung aber beim Kochen derselben sich wieder gallertartig ausscheidet. Man stellt das a Zinnoxyd durch Fällen einer Lösung von Zinnchlorid mit kohlensaurem Kalium oder mit Ammoniak dar. Bei 140^0 getrocknet geht dieses Oxyd in die Metazinnsäure über. Aus Zinnchlorid dargestellt ist es unlöslich in Ammoniak, aus einem zinnsauren Salz abgeschieden aber in Ammoniak löslich. Die zinnsauren Salze oder Stannate des Kaliums und Natriums erhält man, wenn man Zinnsäure in der betreffenden Alkalilauge löst und die Lösung unter dem Recipienten einer Luftpumpe verdampfen lässt. Sie krystallisiren beide leicht und unterscheiden sich dadurch von den Salzen der Metazinnsäure, die nicht krystallisirbar sind; ihre Formel ist R_2SnO_3. Das in der Färberei und Zeugdruckerei angewendete zinnsaure Natrium oder Sodastannat Na_2SnO_3 stellt man durch Schmelzen von Zinnstein mit Natriumsalpeter oder durch Kochen von metallischem Zinn mit Bleioxyd und Natronlauge dar, wobei sich metallisches Blei abscheidet. Die vom Blei getrennte Flüssigkeit dampft man zur Trockne ab.

Metazinnsäure. Das b Zinnoxyd oder die Metazinnsäure (auch normales Zinnhydroxyd genannt) $Sn(OH)_4$ ist ein weisser, pulvriger Körper, der beim Trocknen einen Theil seines Wassers

1) Nach H. Rose soll geglühtes Zinnoxyd oder der natürlich vorkommende Zinnstein eine von den beiden folgenden verschiedene Modification sein.

verliert und vorübergehend gelb wird. Es unterscheidet sich von dem a Zinnoxyd durch seine Unlöslichkeit in Salpetersäure und durch die Verbindungen mit Basen, die nicht krystallisirbar sind. Durch Glühen mit Alkalien wird es in die gewöhnliche Zinnsäure verwandelt. Die metazinnsauren Salze verlieren beim Glühen ihr Hydratwasser, zu gleicher Zeit aber verliert auch die Metazinnsäure alle Eigenschaften einer Säure und trennt sich von der mit ihr verbundenen gewesenen Base. Man stellt die Metazinnsäure durch Oxydation des Zinnes mittelst Salpetersäure dar, wo sie sich als unlösliches, weisses Pulver ausscheidet.

Die Auflösungen der zinnsauren und metazinnsauren Salze werden durch Schwefelwasserstoff als hellgelbes Schwefelzinn (SnS_2) gefällt, das sich leicht in Kalilauge, Ammoniak und Ammoniumhydrosulfid löst. Das Zinnhydroxyd hat das mit dem Aluminiumhydroxyd die Eigenschaft gemein, mit gewissen Farbstoffen unlösliche Verbindungen einzugehen; die Salze des Zinnoxydes werden deshalb in der Färberei als Beizmittel benutzt. Das Zinnoxyd macht die Glasflüsse weiss und undurchsichtig, man benutzt daher dasselbe zur Darstellung des Milchglases und des Emails. Mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und geglüht, giebt das Zinnoxyd, ähnlich dem Zinkoxyd, eine grüne Masse.

Verbindungen des Zinns mit Chlor und Schwefel.

Das Zinn verbindet sich mit dem Chlor zu Zinnchlorür $SnCl_2$ und zu Zinnchlorid $SnCl_4$.

Zinnchlorür.

Das Zinnchlorür $SnCl_2$, kommt krystallisirt unter dem Namen Zinnsalz ($SnCl_2 + 2H_2O$), in dem Handel vor. Im wasserfreien Zustande erscheint es als grauweisse Masse, die glasigen Bruch hat und stark glänzt. Krystallisirt stellt es nadelförmige Krystalle oder vierseitige monoklinoëdrische Säulen dar. Bis auf 100° erhitzt verliert es die grösste Menge des Krystallwassers, bei noch höherer Temperatur entweicht Salzsäure, und es bleibt eine Verbindung von Zinnoxyd mit Zinnchlorür, ein Oxychlorür zurück. Das Zinnsalz löst sich in einer kleinen Menge Wasser auf; wenn man diese Lösung in eine grössere Menge Wasser giesst, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, aus Oxychlorür bestehend, aus. Man erhält das wasserfreie Zinnchlorür durch Erhitzen von metallischem Zinn in Salzsäuregas; das wasserhaltige oder das Zinnsalz durch Auflösen von Zinn in Salzsäure, so dass Zinn im Ueberschusse vorhanden ist, und Abdampfen der Lösung. Man benutzt das Zinnsalz in der volumetrischen Analyse als Reductionsmittel des Eisenoxydes, der Chromsäure u. s. w., in der Färberei zur Reduction

des Indigblau und als Beize. Das dem Zinnsesquioxyd entsprechende Zinnsesquichlorid Sn_2Cl_6 wird durch Auflösen von Zinnsesquioxyd in Salzsäure erhalten; es dient als Reagens auf Gold und zur Darstellung des Goldpurpurs.

Zinnchlorid. Das Zinnchlorid (Zinntetrachlorid) $SnCl_4$ ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche; an der Luft verbreitet sie weisse Dämpfe, die von der grossen Verwandtschaft dieser Verbindung zum Wasser herrühren. Wenn man diese Verbindung mit dem dritten Theile Wasser mischt, so erhält man Zinnchloridhydrat in Form schöner grosser Krystalle von der Formel $SnCl_4 + 5 H_2O$. Die Flüssigkeit siedet bei 120°. Man stellt sie durch Destillation von einem Theil Zinnamalgam mit 3—4 Theilen Quecksilbersublimat dar; es bleibt Quecksilber in der Retorte zurück, während Zinnchlorid übergeht ($2 HgCl_2 + SnHg = SnCl_4 + 3 Hg$). Aufgelöst erhält man das Zinnchlorid durch Auflösen von Zinn in Königswasser oder durch Behandeln von einer Auflösung von Zinnsalz mit Chlorgas. Auf Zusatz von viel Wasser zerlegt sich das Zinnchlorid in Zinnsäure und Salzsäure. Im wasserfreien Zustande löst das Zinnchlorid Schwefel und Phosphor auf. Man benutzt das Zinnchlorid in der Färberei ebenfalls als Beizmittel. Früher nannte man diese Flüssigkeit Libau's rauchenden Liquor *(Liquor fumans Libavii)*. Mit Salmiak vereinigt sich das Zinnchlorid zu der Verbindung $SnCl_4 + 2 NH_4Cl$, die in der Färberei unter dem Namen Pinksalz Anwendung findet.

Schwefelzinn. Man kennt unter den Verbindungen des Zinns mit dem Schwefel das Einfach-Schwefelzinn SnS, das Anderthalb-Schwefelzinn Sn_2S_3 und das Zweifach-Schwefelzinn SnS_2.

Einfach-Schwefelzinn. Das Einfach-Schwefelzinn, Zinnsulfuret SnS ist fest und erscheint in metallglänzenden bleigrauen Schuppen, die minder leicht als das Zinn schmelzen, an der Luft erhitzt zu schwefliger Säure und Zinnoxyd verbrennen und sich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu Zinnchlorür lösen. Es löst sich in den höheren Schweflungsstufen der Alkalien auf. Man stellt diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Zinn nach gleichen Molekülen dar. Auf nassem Wege erhält man sie als braunen Niederschlag durch Fällen eines Zinnoxydulsalzes mittelst Schwefelwasserstoff.

Anderthalb-Schwefelzinn. Das Anderthalb-Schwefelzinn, Zinn-Sesquisulfuret Sn_2S_3 erscheint als graugelbe, metallglänzende Masse, welche durch starkes Erhitzen in Einfach-Schwefelzinn und Schwefel

zerlegt wird ($Sn_2S_3 = 2SnS + S$). Mit concentrirter Salzsäure übergossen giebt diese Verbindung Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und Zweifach-Schwefelzinn, das sich durch seine lebhafte gelbe Farbe zu erkennen giebt ($Sn_2S_3 + 2HCl = H_2S + SnCl_2 + SnS_2$). Man erhält diese Schwefelungsstufe durch Erhitzen von Einfach-Schwefelzinn mit $^1/_3$ Schwefel.

Zweifach-Schwefelzinn. Das Zweifach-Schwefelzinn, Zinnsulfid, Zinnbisulfuret SnS_2 ist auch unter dem Namen Musivgold, Juden- oder mosaisches Gold bekannt. Es erscheint in schönen, goldglänzenden Schuppen, die abfärben und sich in die Haut einreiben lassen, wie es mit Talk, Bronzepulver, Chromchlorid, Quecksilberoxyd, Graphit u. s. w. der Fall ist. Bei starkem Erhitzen zerfällt es in Schwefel und Einfach-Schwefelzinn. Es löst sich nur in Königswasser und siedender Schwefelsäure. Es verhält sich gegen Sulfobasen als Sulfosäure und bildet die Sulfostannate, die Verbindung des Zweifach-Schwefelzinns mit Schwefelnatrium wird krystallisirt ($SnS_3Na_2 + 6H_2O$) erhalten. In dem Mineral Zinnkies ist das Zweifach-Schwefelzinn mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen verbunden, enthalten. Man stellt das Musivgold dar, indem man ein Amalgam von 12 Th. Zinn mit 6 Th. Quecksilber, mit 7 Th. Schwefel und 6 Th. Salmiak erhitzt, das Gemenge in einen Kolben mit langem Halse bringt und den Kolben im Sandbade erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen findet man den grössten Theil des Musivgoldes auf dem Boden des Kolbens. Der Vorgang bei der Bildung dieser Verbindung ist folgender. Das Quecksilber verbindet sich mit dem Schwefel zu Zweifach-Schwefelquecksilber, das aber gegen 400° von dem Zinn so zersetzt wird, dass sich Zweifach-Schwefelzinn bildet, während Quecksilber sich verflüchtigt. Der Salmiak dient nur dazu, die Umbildung zu erleichtern und durch seine Verflüchtigung die Temperatur zu erniedrigen. Als bräunlich-gelbes Pulver erhält man das Zweifach-Schwefelzinn durch Leiten von Schwefelwasserstoff durch eine Lösung eines Zinnoxydsalzes oder durch Zersetzen des obenerwähnten Sulfosalzes durch Salzsäure.

Von den Legirungen des Zinns wird bei den betreffenden, in die Legirungen eingehenden Metallen die Rede sein.

Reagentien auf Zinn. Wie sich das Zinn in Lösungen verhält, ist schon bei dem Oxydul- und Oxydsalzen angegeben worden. Der durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag lässt sich von dem ähnlichen Antimon- und Arsenniederschlag dadurch unterscheiden, dass derselbe vor dem Löthrohre auf der Kohle mit Soda und Cyankalium

erhitzt, eine geschmolzene Masse giebt, in welcher dehnbare Körnchen von metallischem Zinn enthalten sind. Diese Metallkörnchen lassen sich am besten wahrnehmen, indem man die geschmolzene Masse in einem Mörser mit Wasser fein reibt und dann die Kohle abschlämmt; es bleiben auf dem Boden weisse ductile Metallblättchen zurück.

Antimon (Sb).

(Atomgewicht = 122; spec. Gewicht = 6,72).

Antimon. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Antimon (Spiessglanz, Spiessglas) kommt selten gediegen, am häufigsten mit Schwefel verbunden als Grauspiessglanzerz (Antimonit, Antimonglanz) Sb_2S_3; mit Schwefelkupfer als Kupferantimonerz Cu_2S, Sb_2S_3; oxydirt als Weissspiessglanzerz Sb_2O_3 (und zwar als Valentinit tesseral und als Senarmontit rhombisch), als Spiessglanzocker Sb_2O_5 und als Rothspiessglanzerz (Antimonblende) Sb_2O_3, 2 Sb_2S_3 vor. Mit Schwefelsilber und anderen basischen Schwefelmetallen findet sich das Schwefelantimon im Sprödglaserz, im Miargyrit, dem Rothgültigerz und den Fahlerzen (s. Silber) und in einer Gruppe von Mineralien, deren chemische Verschiedenheit nur durch die verschiedenen Coëfficienten von Schwefelblei und Schwefelantimon bedingt ist [1]).

Das Antimon *(Regulus antimonii)* ist ein silberweisses glänzendes Metall von krystallinisch blättriger Structur und starker Neigung zur Krystallisation. Es krystallisirt in Rhomboëdern, ist spröde und lässt sich pulvern. Seine Härte ist nicht bedeutend, doch ritzt es Zinn, Silber und Wismuth. Wenn man Antimon zwischen den Fingern reibt, so nehmen dieselben einen unangenehmen Geruch an. Es schmilzt bei + 430° und kann in der Weissglühhitze destillirt werden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit weisser Flamme zu Antimonoxyd. Einige Nichtmetalle, wie das Chlor und

1) Diese Mineralien sind:

Zinkenit	$= PbS + Sb_2S_3$
Federerz	$= 2\,PbS + Sb_2S_3$
Boulangerit	$= 3\,PbS + Sb_2S_3$
Jamesonit	$= 3\,PbS + 2\,Sb_2S_3$
Meneghinit	$= 4\,PbS + Sb_2S_3$
Plagionit	$= 4\,PbS + 3\,Sb_2S_3$
Geokronit	$= 5\,PbS + Sb_2S_3$
Kilbrickenit	$= 6\,PbS + Sb_2S_3$

der Schwefel verbinden sich mit dem Antimon unter Lichtentwickelung. Schwefelsäure und Salzsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung auf Antimon, in der Hitze aber bildet sich durch die Einwirkung der ersteren schwefelsaures Antimon und schweflige Säure, durch die Einwirkung der zweiten Antimonchlorid und Wasserstoffgas. Salpetersäure oxydirt das Antimon, je nach der Concentration und Temperatur zu Oxyd oder einem Gemenge von Oxyd und Säure, die gebildete Oxydationsstufe ist in Salpetersäure unlöslich. Wenn man ein geschmolzenes Antimonkügelchen auf den Boden fallen lässt, so zertheilt sich dasselbe im Augenblicke des Auffallens zu einer Menge kleiner leuchtender Kügelchen, die von einem gemeinsamen Mittelpunkt aus nach allen Richtungen auseinander fahren. Diese Erscheinung beruht auf der Oxydation des Metalles.

Gewinnung des Antimons.

Der grösste Theil des Antimons wird aus dem Grauspiessglanzerze gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das Erz aus dem Gesteine, in welchem es vorkommt, ausgeschmolzen (ausgesaigert). Die eine Methode der Darstellung besteht darin, das Grauspiessglanzerz zu rösten und das entstandene Oxyd mittelst Kohle und kohlensaurem Natrium zu reduciren. Da das Arsen aber mit dem Antimon isomorph ist, so kann auf diese Weise das Arsen von dem Antimon nicht getrennt werden. Um es arsenfrei zu erhalten, nimmt man auf 100 Th. Grauspiessglanzerz 10 Th. schwefelsaures Natrium, 2 Th. Kohle und 42 Th. Eisenabfälle. Zuerst erhitzt man das Eisen in einem Tiegel bis zum stärken Glühen und schüttet dann die übrigen Substanzen darauf. Das metallische Antimon sammelt sich am Boden des Tiegels und wird nach dem Erkalten von den Schwefelmetallen leicht getrennt. Das erhaltene Antimon wird wiederholt mit schwefelsaurem Natrium und Kohle, und zuletzt mit kohlensaurem Natrium umgeschmolzen, bis eine Probe des Antimons vor dem Löthrohre erhitzt, keinen Arsengeruch mehr zeigt.

Anwendung des Antimons.

Das Antimon dient dazu, um den Legirungen mehr Härte und Sprödigkeit zu ertheilen. Die bekannteste antimonhaltige Legirung ist die Schriftgiessermasse (Letternmetall), die aus einem Theil Antimon und vier Theilen Blei besteht. Ausserdem wird das Antimon zur Darstellung verschiedener chemischer und pharmaceutischer Präparate angewerdet.

Sauerstoffverbindungen des Antimons.

Das Antimon verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu Antimonoxyd Sb_2O_3 und zu Antimonsäure Sb_2O_5.

Antimonoxyd.

Das Antimonoxyd Sb_2O_3 kommt in der Natur

in den beiden Mineralien Valentinit (tesseral) und Senarmontit (rhombisch) vor. Es erscheint als weisses, zuweilen aber auch je nach der Methode der Darstellung als graues Pulver, das geruch- und geschmacklos, krystallisirbar ist und sich verflüchtigen lässt. Die Krystalle, die es beim Verflüchtigen bildet, waren früher unter dem Namen Antimonblumen officinell. Im geschmolzenen Zustande ist es sehr dünnflüssig und verbreitet an der Luft dicke, weisse Dämpfe, die sich an kalten Körpern in krystallinischer Form absetzen. Bei höherer Temperatur verbrennt das Antimonoxyd zu antimonsaurem Antimonoxyd, das man früher antimonige Säure (Sb_2O_5, $Sb_2O_3 = Sb_4O_8$) nannte. Das Antimonoxyd verhält sich sowohl als Base, als auch als Säure. Man stellt das Antimonoxyd dar durch Erhitzen von metallischem Antimon an der Luft, oder als Antimonhydroxyd SbO.OH durch Fällen von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natrium; es fällt Antimonoxyd nieder, Chlornatrium bleibt in Lösung und Kohlensäure entweicht.

Antimonoxydsalze. Die Verbindungen des Antimonoxydes mit den Säuren oder die Antimonoxydsalze werden durch Erhitzen an der Luft zerlegt, ihre Lösungen werden mit Wasser zusammengebracht in Folge von Dissociation in niederfallende basische und in aufgelöst bleibende saure Salze zersetzt. Schwefelwasserstoff erzeugt in ihren Lösungen einen rothen Niederschlag, aus der dem Oxyde entsprechenden Schwefelungsstufe bestehend. Durch Aetzkali wird Antimonoxyd gefällt, das sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst. Mit Jodkalium und Salzsäure zusammengebracht, bildet eine Antimonoxydlösung eine hellgelbe Flüssigkeit, Antimonsäure (und antimonsaures Antimonoxyd) scheidet hierbei Jod ab (Unterschied zwischen Antimonoxyd und Antimonsäure). Antimonoxyd reducirt salpetersaures Silber-Ammoniak, Antimonsäure reducirt nicht. Neutrale (nicht sauer reagirende) Lösungen von Antimonoxydsalzen z. B. Brechweinstein lösen Jod auf.

Antimonsäure. Die Antimonsäure Sb_2O_5 kommt als Anhydrid in der Natur nur selten als Spiessglanzocker vor. Aehnlich der Zinnsäure kann sie zwei Modificationen bilden; die eine derselben ist die eigentliche Antimonsäure, welche mit Basen Neutralsalze von der Formel $RSbO_3$ giebt; die andere, die Metantimonsäure, bildet mit Basen Salze, welche die Formel $R_2Sb_2O_7$ haben.

Die Antimonsäure $HSbO_3$ ist ein gelbes, geschmackloses, nicht krystallisirbares und nicht schmelzbares Pulver, das nicht sublimirt werden kann; in der Hitze zersetzt sie sich in Sauerstoff

und antimonsaures Antimonoxyd ($2Sb_2O_5 = Sb_2O_3, Sb_2O_5 + 2O$). In concentrirter Kalilauge löst sie sich auf. Man stellt die Antimonsäure durch Behandeln von metallischem Antimon mit überschüssiger Salpetersäure, Abdampfen der Masse und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes dar. Die Antimonsäure bildet mit Kali ein gummiartiges Neutralsalz und ein in Wasser fast unlösliches saures Salz; diese Salze entstehen durch Glühen des Antimons mit Salpeter.

Die Metantimonsäure $H_2Sb_2O_7$ (vielleicht der Pyrophosphorsäure ähnlich constituirt) entseht durch Fällung aus dem Antimonsuperchlorid mit Wasser; sie stellt ein zartes, weisses Pulver dar, das sich in vielem Wasser löst und Lakmuspapier röthet. Nach Frémy unterscheidet sich die Metantimonsäure von der Antimonsäure dadurch, dass erstere sich mit der Zeit in kaltem Ammoniak löst, während die Antimonsäure in diesem Kali völlig unlöslich ist. Die Metantimonsäure löst sich ferner in Säuren schneller als die Antimonsäure; aus ihrer wässerigen Lösung wird die erstere durch Säuren wieder gefällt.

Metantimonsaures Kali. Als Reagens auf Natron.

Wenn man Antimonsäure mit vielem Kaliumhydroxyd erhitzt, so bildet sich neutrales metantimonsaures Kalium, das durch Behandeln mit Wasser in saures Salz übergeht, welches die Formel hat $KHSb_2O_7 + 6H_2O$. Es ist krystallinisch. Eine Auflösung dieses Salzes wird angewendet, um die Gegenwart des Natrium in Lösungen nachzuweisen.

Antimonsaures Antimonoxyd.

Das antimonsaure Antimonoxyd, $Sb_2O_5 + Sb_2O_3$ wurde früher für eine besondere Oxydationsstufe des Antimons gehalten und antimonige Säure (Sb_2O_4) genannt. Es stellt ein weisses, nicht krystallinisches, unschmelzbares, nicht flüchtiges Pulver vor, das sich in Wasser nicht löst und selbst bei hoher Temperatur an der Luft nicht verändert wird. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von Antimonoxyd bei Zutritt der Luft, oder der Antimonsäure bei Abschluss der Luft, oder durch Glühen des Schwefelantimons mit Quecksilberoxyd in einem offenen Porcellantiegel.

Chlorverbindungen des Antimons.

Das Chlor verbindet sich mit dem Antimon zu Antimonchlorür $SbCl_3$ und zu Antimonsuperchlorid $SbCl_5$.

Antimonchlorür.

Das Antimonchlorür oder die Antimon- oder Spiessglanzbutter $SbCl_3$ ist bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Consistenz, weiss, durchscheinend, im hohen Grade ätzend und kann unzersetzt überdestillirt werden. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Mit Wasser zusammengebracht wird das Antimonchlorür in Folge von Dissociation zersetzt, der Sauerstoff des

Wassers verbindet sich mit einem Theile des Antimons und bildet Antimonoxyd; zu gleicher Zeit verbindet sich der Wasserstoff mit dem Chlor zu Salzsäure, welche einen Theil des entstandenen Antimonoxydes aufgelöst enthält; der grösste Theil des Antimonoxydes schlägt sich aber nieder und reisst einen Theil Antimonchlorür mit sich fort. Der entstandene Niederschlag ist das sogenannte Algaroth's Pulver oder ein Antimonoxychlorür $2(SbOCl) + Sb_2O_3$. Man erhält das Antimonchlorür durch Sublimation eines Gemenges von 1 Th. Antimon mit 3 Th. Quecksilberchlorid; es bildet sich Antimonchlorid und Quecksilberchlorür ($Sb + 6HgCl_2 = SbCl_3 + 3Hg_2Cl_2$). Letzteres ist minder flüchtig als das Antimonchlorür und setzt sich an dem obern Theil der Retorte fest, während das Antimonchlorür in die Retorte überdestillirt und zu einer butterartigen Masse erstarrt, die bei 73° schwitzt und bei 223° siedet. Man kann es ferner durch Sublimation von einem Theil schwefelsaurem Antimon mit 2 Th. Kochsalz darstellen ($Sb_2(SO_4)_3 + 6ClNa = 2SbCl_3 + 3Na_2SO_4$), oder auch im wasserhaltigen Zustande durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure. Man wendet das Antimonchlorür in der Chirurgie zum Aetzen und ausserdem zur Darstellung des Antimonoxydes, des Antimonzinnobers und zum Bronziren des Eisens an.

Antimonsuperchlorid. Das Antimonsuperchlorid $SbCl_5$ ist die der Antimonsäure entsprechende Chlorverbindung, eine gelbliche Flüssigkeit von starkem, unangenehmem Geruch, die an der Luft weisse Dämpfe verbreitet, daraus Feuchtigkeit anzieht und dadurch in eine weisse Krystallmasse übergeht. Mit vielem Wasser zusammengebracht, zersetzt sie sich durch Dissociation in Metantimonsäure und Salzsäure, die einen kleinen Theil desselben aufgelöst enthält. Man stellt diese Flüssigkeit dar, indem man Antimon in einem Chlorgasstrome erhitzt oder Antimonchlorid mit Chlor sättigt.

Jodverbindungen des Antimons. Das Jod verbindet sich mit dem Antimon nur zu Antimonjodür SbJ_3, nicht zu der dem Superchlorid und der Antimonsäure entsprechenden Jodverbindung (SbJ_5), welche nicht zu existiren scheint. Antimonoxyd bildet mit Salzsäure und Jodkalium zusammengebracht eine hellgelbe Flüssigkeit, die Antimonjodür enthält; Antimonsäure bildet unter gleichen Verhältnissen ebenfalls Antimonjodür, zugleich unter Abscheidung von freiem Jod. Das Antimonjodür bildet rothe sechsseitige Tafeln, die schmelzbar und sublimirbar sind und durch Wasser unter Abscheidung von gelbem Oxyjodür sich zersetzen.

Schwefelverbindungen des Antimons. Antimonsulfuret.

Man unterscheidet ein Antimonsulfuret Sb_2S_3 und ein Antimonsulfid Sb_2S_5. Das Antimonsulfuret oder gewöhnlich Schwefelantimon genannt, kommt in strahlig krystallinischen, grauen, metallglänzenden Stücken, als Antimonglanz oder Grauspiessglanzerz vor. Diese Verbindung giebt ein grauschwarzes Pulver. Erhitzt man letzteres und bringt das Pulver in Wasser, so ändert es seine Farbe in roth um und geht in amorphes Antimonsulfuret (Kermes) über. Das amorphe Sulfuret ist von brauner oder rothbrauner Farbe, dessen Wasser schon beim Erhitzen unter 100° entweicht. Das Hydrat desselben ist dunkel orangefarben. In chemischer Beziehung verhält es sich wie das krystallisirte graue Schwefelantimon. Man stellt das graue krystallisirte Antimonsulfuret, das sogenannte Antimonium crudum zum medicinischen Gebrauche durch Zusammenschmelzen von arsenfreiem Antimon mit Schwefel, das rothe durch Fällen der Lösung eines Antimonoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff oder durch Zersetzen der Lösung eines Natriumsulfantimoniites, d. h. einer Verbindung von Schwefelnatrium (Na_2S) mit Antimonsulfuret (Sb_2S_3) mit Schwefelsäure dar, wo sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung schwefelsaures Natrium bildet, während Antimonsulfuret zu Boden fällt ($4 Na_2Sb_2S_4 + 4 H_2SO_4 = 4 Sb_2S_3 + 4 Na_2SO_4 + 4 H_2S$).

Kermes.

Das unter dem Namen Kermes (*Kermes minerale* s. *Stibium sulfuratum rubeum*) bekannte officinelle Präparat ist nicht immer von gleicher Zusammensetzung, meist besteht es aus einem Gemenge von rothem Antimonsulfuret mit Antimonoxyd, das gewöhnlich ausserdem auch noch etwas Alkali enthält. Man erhält den Kermes auf nassem Wege, indem man Auflösungen von Alkalien und kohlensauren Alkalien auf feingepulvertes graues Schwefelantimon einwirken lässt; setzt man nun zu dieser Lösung eine Säure, so bildet sich ohne Schwefelwasserstoffentwickelung Kermes, da gerade der Schwefel des Schwefelkaliums hinreicht, um das Oxyd in Sulfuret zu verwandeln. Auf trocknem Wege stellt man den Kermes durch Zusammenschmelzen von grauem Schwefelantimon mit kohlensaurem Natrium, Eintragen der geschmolzenen Masse in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natrium und Filtriren der heissen Flüssigkeit dar. Beim Erkalten scheidet sich der Kermes in braunrothen Flocken ab.

Antimonsulfid.

Das Antimonsulfid Sb_2S_5 ist unter dem Namen Goldschwefel (*Stibium sulfuratum aurantiacum*) officinell;

diese Verbindung hat fast alle Eigenschaften mit dem rothen Sulfuret überein, ihre Farbe ist aber mehr orangegelb. Zur Darstellung des Goldschwefels wird das sogenannte Schlippe'sche Salz mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt. Dieses Salz hat die Zusammensetzung $Sb_2S_5, 3Na_2S, + 18H_2O$. Man stellt es dar, indem man schwefelsaures Natrium mit Kohle und Schwefelantimon glüht:

$$3Na_2SO_4 + 12C + Sb_2S_3 = Sb_2S_3, 3Na_2S + 12CO.$$

Die geglühte Masse wird mit Wasser unter Zusatz von Schwefel (2 S) gekocht. Beim Erkalten der Lauge scheidet sich das erwähnte Salz in Krystallen aus. Setzt man zu einer Lösung dieses Salzes z. B. Salzsäure, so entweicht Schwefelwasserstoff, es bildet sich Chlornatrium, das aufgelöst bleibt, und sich ausscheidender Goldschwefel, denn:

$$Sb_2S_5, 3Na_2S + 6ClH = 3H_2S + 6NaCl + Sb_2S_5.$$

Man erhält das Fünffach-Schwefelantimon auch durch Einwirken von Schwefelwasserstoff auf Antimonsuperchlorid und auf antimonsaure Alkalien. Der Goldschwefel ist ohne Geruch und Geschmack, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Ammoniak und zerfällt beim Erhitzen in Dreifach-Schwefelantimon und in Schwefel.

Oxysulfurete des Antimons.

Unter den Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyde sind zu erwähnen die Antimonleber (*Hepar antimonii*), der Spiessglanzsafran (*Crocus antimonii*), der Antimonzinnober (*Cinnabaris antimonii*) und das Spiessglanzglas (*Vitrum antimonii*).

Antimonleber.

Die Antimonleber ist von leberfarbenem, glasigem Aussehen; ihr Pulver ist schmutzig braun. Man erhält sie durch unvollständiges Rösten des grauen Schwefelantimons und Schmelzen des Productes, oder durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit Salpeter. Die Antimonleber ist daher je nach der Bereitungsweise ein reines Oxysulfuret oder ein Gemenge von Oxysulfuret mit einem Sulfosalze. Im eigentlichen Sinne des Wortes ist jede Verbindung einer Schweflungsstufe des Antimons mit einer Schwefelleber, wie z. B. das Schlippe'sche Salz, eine Antimonleber.

Spiessglanzsafran und Spiessglanzglas.

Der Spiessglanzsafran ist ein Antimonoxysulfuret, das in der Natur in rothen Nadeln krystallisirt als Rothspiessglanzerz ($Sb_2O_3, 2SbS_3$) vorkommt. Erhitzt man eine salzsaure Lösung von Antimonchlorür mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, so bildet sich ein zinnoberrother Niederschlag von der Zusammensetzung des Rothspiessglanzerzes, welcher

nach dem Auswaschen und Trocknen den Namen Antimonzinnober führt und als Farbematerial Anwendung findet. Wenn man Antimonsulfuret mit Antimonoxyd zusammenschmilzt, so erhält man eine glasartige Masse, die um so dunkler ist, je mehr sie Antimonsulfuret enthält. Diese Masse nennt man Spiessglanzglas. Wenn man dieses Glas mit Weinsäure und Wasser kocht, so bildet sich weinsaures Antimon-Kalium (Brechweinstein), von welchem in dem zweiten Theile dieses Buches, welcher von den organischen Verbindungen handelt, die Rede sein wird, und es bleibt der Spiessglanzsafran als bestimmte Verbindung zurück. Diese Präparate mit Ausnahme des Antimonzinnobers werden nur noch in der Veterinärmedicin angewendet.

Antimonwasserstoff. Der Antimonwasserstoff bildet ein farbloses Gas, welches erhalten wird, indem man Natrium-Amalgam mit concentrirter Antimonchloridlösung übergiesst. Mit Wasserstoff gemengt erhält man es, wenn man eine Antimonoxydhydratverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und Zink zusammenbringt. Reiner Antimonwasserstoff zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in metallisches Antimon und in Wasserstoff. Beim Leiten durch ein Glasrohr und Erhitzen des Rohres setzt sich aus dem mit Wasserstoff gemengten Antimonwasserstoff das Antimon als Metallspiegel ab. Beim Entzünden brennt der Antimonwasserstoff und verbrennt zu Antimonoxyd und Wasser; lässt man die Flamme gegen einen Porcellanscherben brennen, so bildet sich ein schwarzer Fleck, der sich von dem ähnlichen Arsenikflecken (siehe die Marsh'sche Arsenprobe Seite 157) durch seine Nichtlöslichkeit in unterchlorigsaurem Natron unterscheidet.

Reagentien auf Antimon. In Lösungen der Sauerstoffverbindungen lässt sich das Antimon durch den charakteristischen Schwefelwasserstoffniederschlag nachweisen. Concentrirte Lösungen der Oxydsalze zersetzen sich mit Wasser in Folge von Dissociation zusammengebracht in basische und saure Salze, sie haben diese Eigenschaft mit den Wismuthoxydsalzen gemein, der Antimonniederschlag unterscheidet sich aber von dem Wismuthniedersschlag durch seine Löslichkeit in Weinsäure. In Legirungen erkennt man das Antimon daran, dass es von Salpetersäure nur oxydirt, nicht gelöst wird; von dem sich gleichverhaltenden Zinn kann es gleichfalls durch das Verhalten des Antimonoxydes gegen Weinsäure unterschieden werden. Vor dem Löthrohr lässt sich das Antimon auf der Kohle durch den weissen, krystallinischen, flüchtigen Beschlag erkennen.

Uran (U).

(Atomgewicht = 120; spec. Gewicht = 18,4.)

Das Wichtigste über Uran.

Das Uran kommt in der Natur ziemlich selten vor; oxydirt findet es sich als Hydroxyd im Uranocker und in der Pechblende, mit phosphorsaurem Calcium verbunden im Uranit, mit phosphorsaurem Kupfer im Uranglimmer (Kupferuranit, Chalkolith) und als schwefelsaures Uran im Johannit oder Uranvitriol. Man stellt das Uran durch Erhitzen des Uranchlorür-Chlorkalium mit Natrium in einem Gebläseofen dar. Das Uran ist, was die Farbe betrifft, dem Eisen und Nickel ähnlich, etwas hämmerbar, hart und wird vom Stahl geritzt. An der Luft läuft es unter gelblicher Färbung an.

Das Uran verbindet sich mit dem Sauerstoff zu schwarzem Uranoxydul UO und zu ziegelrothem Uranoxyd U_2O_3. Das Uranoxydul, durch Glühen von oxalsaurem Uranoxyd in Wasserstoffgas erhalten, ist ein schwarzgrünes krystallinisches Pulver und wird in der Porcellanmalerei zur Erzeugung einer schönen schwarzen Farbe benutzt, es wird zu diesem Zweck das Oxyd auf das Geschirr aufgetragen, das sich in der Glühhitze zu Oxydul reducirt. Das Uranoxyd ist als Hydroxyd citrongelb, im wasserfreien Zustande ziegelroth und verbindet sich mit Säuren und Basen; mit letzteren bildet es die uransauren Salze oder die Uranate. Das kohlensaure Uran-Natrium (Urangelb) wird gegenwärtig in grosser Menge zur Herstellung von gelbgrün gefärbtem Glase verwendet. Die Verbindung des Oxyduls mit dem Oxyde kommt in der Natur als Uranpecherz oder Pechblende vor. Künstlich dargestellt, d. h. durch Glühen des Oxydes erhalten, erscheint das Uranoxyd-oxydul als dunkelgrünes Pulver.

Die Uranoxydulsalze sind schön gelb gefärbt, im krystallisirten Zustande schillern sie etwas ins Grünliche. Ihre Lösungen werden durch Kali und Ammoniak meistens gelb gefärbt, der Niederschlag besteht aus Uranoxyd und dem angewendeten Fällungsmittel, z. B. aus Natrium-Uranat. Kohlensaure Alkalien bewirken denselben Niederschlag, der sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels mit gelber Farbe löst. Die Lösungen der Uranoxydsalze werden durch Schwefelwasserstoff grün gefärbt, indem sich Uranoxydul bildet, aber nicht gefällt; Schwefelammon erzeugt einen schwarzbraunen Niederchlag. Die Phosphorsalzperle wird durch Uranoxyd vor dem

Löthrohre in der äusseren Flamme gelb gefärbt, die Färbung wird aber während des Abkühlens gelbgrün; in der inneren Flamme ist die Färbung schön grün, die beim Abkühlen nicht verschwindet. Das durch Uranoxyd grüngelb gefärbte Glas, das sogenannte Canarienglas, bietet ein geeignetes Mittel dar, um die im Spectrum jenseits des Violetts fallenden Lichtstrahlen für das Auge sichtbar zu machen. Die nämliche Eigenschaft besitzen auch viele Uranoxydsalze, welche im ultravioletten dunklen Theil des Spectrums ein grünliches oder bläuliches Licht aus ihrem Innern ausstrahlen. Diese Erscheinung, welche indessen auch noch bei anderen Verbindungen, besonders bei den Cyanverbindungen wahrzunehmen ist, nennt man das Fluoresciren.

Fünfte Gruppe.

Kupfer (Cu).

(Atomgewicht = 63,4; spec. Gewicht = 8,9.)

Kupfer. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Kupfer ist ein seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall. Die Griechen bezogen das Kupfer hauptsächlich von der Insel Cypern, weshalb es auch Cyprium und später Cuprum genannt wurde. Das Kupfer findet sich nicht selten gediegen; der grösste Theil desselben aber kommt in der Natur mit Schwefel verbunden vor; die wichtigsten Kupfererze sind der Kupferglanz Cu_2S, der Kupferkies $Cu_2S + Fe_2S_3$, das Buntkupfererz $3\,Cu_2S + Fe_2S_3$, das Rothkupfererz Cu_2O, der Malachit $CuCO_3 + Cu(OH)_2$, der Kupferlasur $2\,CuCO_3 + Cu(OH)_2$, ausserdem findet sich das Kupfer als Kupferindig CuS, als Kupferschwärze CuO und als Atakamit $CuCl_2 + 3\,Cu(OH)_2$.

Das Kupfer ist von eigenthümlich braunrother Farbe, starkem Metallglanz, einer hohen Politur fähig, von specifisch unangenehmem Geschmack und wenn es gerieben wird, auch von unangenehmem Geruche. Es krystallisirt im regulären System und schiesst nach dem Schmelzen zuweilen in Oktaëdern, zuweilen in tannenbaumähnlichen Gebilden an. Es ist so hart, dass es vom Messer nur wenig angegriffen wird. Nächst dem Eisen und Platin besitzt das Kupfer die grösste Dehnbarkeit und Zähigkeit. Es ist klingend, lässt sich zu dünnen Blättern ausschlagen und zu sehr dünnem Draht ausziehen.

Es ist ein guter Leiter der Wärme und Elektricität. In der Hitze schmilzt es bei 1200—1400°, schwerer als Silber, leichter als Gold, und wird nur bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt. Wasser wird durch Kupfer erst in der Weissglühhitze zersetzt. An trockner Luft bleibt es unverändert, in feuchter Luft aber überzieht sich das Kupfer bald mit einer Haut von basisch kohlensaurem Kupferoxyd (Grünspan). Mit Schwefel, Phosphor, Chlor u. s. w. verbindet sich das Kupfer unter Lichtentwickelung. Mit anderen Metallen vereinigt es sich zu den verschiedenartigsten Legirungen, von denen einige zu den wichtigsten Legirungen überhaupt gehören. Von Säuren, von verdünnten wie concentrirten, wird es mit Ausnahme der Salpetersäure, in der Kälte nicht angegriffen, wenn nicht zugleich Luft vorhanden ist. Ist das Kupfer aber gleichzeitig mit Luft in Berührung, so löst es sich selbst in den verdünntesten Säuren, wenn auch nur in geringer Menge auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Kochen unter Entwickelung von schwefliger Säure, siedende concentrirte Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung. Ammoniak löst es bei Luftzutritt unter Bildung von Nitrit.

Gewinnung des Kupfers durch den Hüttenprocess.

Die Gewinnung des Kupfers aus den kiesigen Kupfererzen geht auf folgende Weise vor sich: Die Kupfererze, meistens Kupferkiese, werden durch den sogenannten Kupferscheidungsprocess aufgearbeitet, der auf der öfters wiederholten Röstung und Ausschmelzung der Erze mit Kohle und schmelzbaren Zuschlägen, demnach auf einem Oxydations- und Reductionsprocesse beruht. Alle übrigen Beimischungen oxydiren sich nämlich bei jeder Röstung leichter als das Kupfer und ebenso wird bei jeder Schmelzung mit Kohle eine grössere Menge vom Kupfer als von den übrigen Metallen reducirt; es wird deshalb nach einiger Zeit eine gewisse Menge Kupfer frei gemacht. Dieses freie Kupfer ist mit Schwefelkupfer, etwas Schwefeleisen und einigen anderen Metallen gemischt und heisst Rohstein (Kupferstein). Der Rohstein wird dann von Neuem geröstet und geschmolzen, bis die meisten fremdartigen Substanzen verschlackt und zwei besondere Substanzen entstanden sind, von denen die eine den Namen Spurstein oder Concentrationsstein führt und nur wenig veränderter Rohstein ist; die andere Substanz besteht zum grössten Theil aus Kupfer und enthält nur wenig Beimengungen; sie wird Schwarzkupfer (Rohstein) genannt. Das Schwarzkupfer wird auf einem Herde unter Kohle und unter Zutritt von durch ein Gebläse herbeigeführter Luft so lange erhitzt, bis das Eisen mit dem Schwefel ver-

schlackt ist (Garprocess); nachdem dies geschehen, wird auf die Oberfläche des Metalles, jetzt Garkupfer genannt, Wasser gespritzt, wodurch die Oberfläche des Kupfers zu Metallscheiben, sogenannten Rosetten, erhärtet, die mit Zangen abgenommen werden und unter dem Namen Rosettenkupfer in den Handel kommen.

Hydrometallurgische Kupfergewinnung.

Die Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege oder die hydrometallurgische Kupfergewinnung nimmt in neuerer Zeit immer mehr und mehr überhand und zwar mit Vortheil in den meisten Fällen, wo der trockne Weg wegen Kupferarmuth und ungünstiger Verhältnisse in Bezug auf die Beimengung fremder Substanzen nicht geeignet erscheint, so z. B. bei der Verarbeitung der kupferhaltigen Rückstände vom Rösten der Pyrite (Schwefelkiese) in den Schwefelsäurefabriken. Die Ueberführung des Kupfers der Erze in Lösung geschieht entweder 1) durch blosses Verwitternlassen in der Regel mit Zusätzen, welche die Verwitterung begünstigen, 2) durch Rösten der Erze mit oder ohne Zuschlag, 3) bei oxydirten Erzen durch directes Behandeln der Erze mit Salzsäure. Aus der durch Auslaugen mit Wasser oder durch Extraction mit Salzsäure gewonnenen Kupferlösung wird das Kupfer mit Eisen oder mit Schwefelwasserstoff (Sinding'scher Process) gefällt, und im letzteren Falle das erhaltene Schwefelkupfer durch den Flammenofenprocess auf metallisches Kupfer verarbeitet.

Gewinnung des Kupfers durch Cementation.

In der Natur hat sich oft durch Verwittern der kiesigen Kupfererze Kupfervitriol (schwefelsaures Kupfer) erzeugt, das sich in den Kupfergruben in wässriger Lösung als Cementwasser findet. Legt man in dieses Cementwasser metallisches Eisen ein, so wird das Kupfer metallisch ausgeschieden und ein Molekül Eisen dafür aufgelöst ($CuO, SO_3 + Fe = FeO, SO_3 + Cu$; 28 Th. Eisen können 31,7 Th. Kupfer aus der Lösung fällen). Die Ausscheidung des Kupfers geht hierbei so regelmässig vor sich, dass das abgeschiedene Kupfer, das Cementkupfer, genau die Gestalt des eingelegten Eisens zeigt; man glaubte deshalb früher, dass das Eisen in Kupfer umgewandelt werde. Das so erhaltene Kupfer wird wie das Schwarzkupfer durch den Garprocess gereinigt.

Auf galvanischem Wege.

Das Kupfer erhält man endlich auch durch Fällen des Kupfers aus einer Kupferoxydlösung auf elektrolytischem Wege. Man macht von dieser Eigenschaft des elektrischen Stromes bekanntlich in der Galvanoplastik ausgedehnte Anwendung.

Anwendung des Kupfers.

Seiner Zähigkeit und Festigkeit wegen wendet man das Kupfer zu Münzen, Kesseln, Destillirapparaten, Pfannen,

sowie überhaupt zu Hohlgefässen aller Art, zu galvanoplastischen Abdrücken und zur Darstellung vieler Kupferpräparate an.

Oxydationsstufen des Kupfers. Man kennt vier Sauerstoffverbindungen des Kupfers, diese sind das Kupferoxydul Cu_2O, das Kupferoxyd CuO, das Kupfersuperoxyd CuO_2 und die Kupfersäure.

Kupferoxydul. Das Kupferoxydul, rothes Kupferoxyd Cu_2O findet sich in der Natur als Rothkupfererz in regulären Oktaëdern, Würfeln u. s. w., oder haarförmig als Kupferblüte von lebhaft cochenillrother Farbe, die meist ins Bleigraue übergeht. Künstlich dargestellt erscheint es als rothes Pulver von 5,06 spec. Gewichte, das in der Rothglühhitze schmilzt und an der Luft unveränderlich ist. Das Kupferhydroxydul $Cu_2(OH)_2$ ist ein gelbes krystallinisches Pulver, das sich an der Luft leicht höher oxydirt. Durch verdünnte Säuren wird das Kupferoxydul in Kupferoxyd und metallisches Kupfer zersetzt ($Cu_2O = CuO + Cu$). Als Hydroxydul verbindet es sich mit den Säuren ohne Zersetzung zu den Kupferoxydulsalzen. Das Kupferoxydul ist in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, die sich an der Luft sogleich blau färbt. Das Kupferoxydul-Ammoniak ist ein ausgezeichnetes Reductionsmittel, es scheidet aus Silberlösungen das Silber metallisch ab, reducirt Nitrobenzol zu Anilin u. s. w. — Man erhält das Kupferoxydul, indem man Kupferblech mit Kupferoxyd geschichtet, glüht, oder, indem man schwefelsaures Kupfer, kohlensaures Natrium und Kupferfeile zusammenglüht und die Masse mit Wasser auszieht. Das Kupferoxyd verliert hierbei die Hälfte des Sauerstoffs und wird dadurch zu Kupferoxydul, der freigewordene Sauerstoff oxydirt das vorhandene metallische Kupfer zu Oxydul; die Schwefelsäure treibt die Kohlensäure des Natriums aus und verbindet sich mit letzterem zu schwefelsaurem Natrium. Als Hydroxydul erhält man das Kupferoxydul durch Reduction aus dem Kupferoxyd. Zu diesem Zwecke setzt man zu einer Lösung von Kupfervitriol etwas Kaliumhydroxyd und Traubenzucker und erhitzt die Flüssigkeit. Das Kupferhydroxydul scheidet sich als gelber Niederschlag aus. Indem das Kupferoxyd einen Theil seines Sauerstoffs verliert, wird dasselbe zu Kupferoxydul; der Sauerstoff oxydirt hierbei den Traubenzucker zu Ameisensäure, die mit ameisensauren Kalium in der Flüssigkeit bleibt. Schönes rothes, wasserfreies Kupferoxydul erhält man (nach Böttger), indem man 16 Th. Kupfervitriol, 24 Th. weinsaures Kalium-Natrium, 32 Th. Rohrzucker mit 200 Th. Wasser erhitzt und nach dem Auflösen des Zuckers mit 24 Th. Aetznatron versetzt und so lange kocht, bis die dunkelblaue

Flüssigkeit gänzlich farblos geworden und alles Kupferoxydul sich abgeschieden hat. Das Präparat wird nach dem Decantiren und dem Aussüssen mit Wasser und Alkohol getrocknet. — Versetzt man Kupfervitriol mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, so lässt sich aus der erzielten farblosen Flüssigkeit durch Natriumhydroxyd das Kupferoxydul als Hydroxydul fällen.

Anwendung des Kupferoxyduls. Wie wir später in der zweiten Abtheilung, die von den organischen Verbindungen handelt, sehen werden, giebt das Verhalten des Traubenzuckers gegen Kupferoxydlösungen ein sehr gutes Mittel an die Hand, um durch dasselbe Traubenzucker (Dextrose, Glycose) von Rohrzucker zu unterscheiden. Man wendet das Kupferoxydul zuweilen an, um die Oberfläche kupferner Gefässe und sonstiger Geräthe damit zu überziehen (Bronziren), zu diesem Zwecke wird die zu bronzirende Fläche mit einem Gemenge von Eisenoxyd und Wasser überstrichen und dann erhitzt. Während des Erhitzens giebt das Eisenoxyd einen Theil seines Sauerstoffs an das Kupfer ab und oxydirt dasselbe zu Oxydul, das fest an der Oberfläche des Kupfers haftet; das entstandene Eisenoxyd-oxydul wird darauf mit Wasser abgespült. Das Kupferoxydul giebt den Glasflüssen eine intensiv rothe Färbung, man benutzt daher dasselbe zum Färben des Glases und wendet das damit gefärbte Glas als Ueberfangglas an. Von der reducirenden Eigenschaft des Kupferoxyduls endlich lässt sich bei der Herstellung von Silberspiegeln Anwendung machen.

Kupferoxyd. Das **Kupferoxyd** CuO kommt in der Natur krystallisirt als Tenorit, amorph als Kupferschwärze, meist als Anflug auf Kupferkiesen, vor. Das Kupferoxyd erscheint als geruch- und geschmackloses schwarzes Pulver; es ist in starker Hitze schmelzbar, verliert aber hierbei einen geringen Theil Sauerstoff; die erkaltete Masse zeigt krystallinischen Bruch und ein spec. Gewicht von 6,09—6,40. Mit Wasser bildet es ein bläulich-grünes **Hydroxyd** $Cu(OH)_2$, das aber schon unter der Siedehitze in Folge von Dissociation des Wassers sein Hydratwasser verliert, in wasserfreies Oxyd übergeht und dadurch schwarz wird. Man stellt das Kupferoxyd dar durch Glühen des Kupfers an der Luft (Kupferhammerschlag, Kupferasche), des salpetersauren und kohlensauren Kupfer oder durch Fällen eines Kupferoxydsalzes mittelst Kalium- oder Natriumhydroxyd in der Siedehitze, und Auswaschen und Trocknen des Niederschlages. — Das Kupferoxyd ist eine starke Base und bildet mit Säuren die **Kupferoxydsalze** (siehe weiter unten). Von Kohle, Wasserstoff wird es in der Hitze zu metallischem Kupfer, als Hydroxyd von

gewissen organischen Substanzen zu Kupferoxydul reducirt. Als Hydroxyd löst sich das Kupferoxyd in Ammoniak mit lasurblauer Farbe. Diese Lösung hat die Eigenschaft, die Cellulose, wie sie in der Baumwolle auftritt, mit Leichtigkeit aufzulösen.

Anwendung des Kupferoxydes. Das Kupferoxyd wird in der Glas- und Porcellanmalerei und in der Glasfabrikation zur Erzeugung einer grünen und blauen Farbe angewendet. Das Hydroxyd wird unter dem Namen Bremerblau als blaue Malerfarbe benutzt. — Wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Kupferoxyd seinen Sauerstoff an organische Substanzen abgiebt, ist dasselbe auf trocknem Wege ein wichtiges Hülfsmittel bei der Analyse organischer Substanzen.

Kupfersuperoxyd. Das Kupfersuperoxyd CuO_2 ist nach Thénard ein dunkelgelbbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich beim Erwärmen oder beim Behandeln mit einer Säure in Oxyd und Sauerstoff zersetzt. Es entsteht, wenn frischgefälltes Kupferhydroxyd bei 0° mit sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd digerirt wird.

Kupfersäure. Die Kupfersäure CuO_3 ist isolirt noch nicht dargestellt worden. Man erhält das Calciumsalz dieser Säure als grünlichen Niederschlag, der allmälig eine carmoisinrothe Farbe annimmt, wenn man Chlorkalk mit Wasser anrührt und salpetersaures Kupfer zusetzt.

Verbindungen des Kupfers mit anderen Nichtmetallen.

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel und Chlor. Das Kupfer verbindet sich mit dem Schwefel zu Kupfersulfuret Cu_2S und zu Kupfersulfid CuS; mit dem Chlor zu Kupferchlorür Cu_2Cl_2 und zu Kupferchlorid $CuCl_2$.

Halb-Schwefelkupfer. Das Halb-Schwefelkupfer oder das Kupfersulfuret Cu_2S kommt in der Natur in sechsseitigen Säulen krystallisirt im Kupferglanz, in Verbindung mit Schwefeleisen in dem Buntkupfererz (Fe_2S_3, $3Cu_2S$) und Kupferkies (Fe_2S_3, Cu_2S) vor. Gewisse Verbindungen von Schwefelkupfer und Schwefelsilber und anderen elektropositiven Schwefelmetallen mit elektronegativen, wie Schwefelantimon und Schwefelarsen, heissen Fahlerze. Das Kupfersulfuret ist von bleigrauer Farbe, schmilzt leichter als Kupfer und verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht; die geringste Erwärmung ist aber hinreichend, es in basisch schwefelsaures Kupfer umzuwandeln. Man stellt das Kupfersulfuret dar durch

Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kupfer. Das künstlich erhaltene Sulfuret dient zur Darstellung des Kupfervitriols.

Einfach-Schwefelkupfer. Das Einfach-Schwefelkupfer oder das Kupfersulfid CuS kommt in der Natur nur selten in Gestalt einer schwarzblauen Masse, als Kupferindig vor, ferner mit Kupfersulfuret in den beiden Mineralien Carmenit ($Cu_2S + CuS$) und Digenit ($Cu_2S + 3CuS$). Künstlich dargestellt erscheint das Kupfersulfid als braunschwarzes Pulver, das beim Erhitzen Schwefel abgiebt, während das Sulfuret zurückbleibt. Man erhält es durch Fällen eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, oder indem man Kupfer mit Schwefelleber zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht, in diesem Falle bleibt das Sulfid in kleinen bläulichen Krystallen zurück. Das auf nassem Wege erhaltene Kupfersulfid hat grosse Neigung, Sauerstoff aufzunehmen und in Kupfersulfat überzugehen.

Kupferchlorür. Das Kupferchlorür Cu_2Cl_2 bildet Tetraëder oder ein krystallinisches Pulver, das sich sehr schwer in Wasser, leicht in Salzsäure löst. Es ist farblos und nicht flüchtig; an der Luft verwandelt es sich sehr bald in Kupferchlorid und Kupferhydroxyd ($Cu_2Cl_2 + H_2O + O = CuCl_2 + Cu(HO)_2$). Am Lichte wird es geschwärzt. Man erhält es durch Reduction von aufgelöstem Kupferchlorid mittels Kupfer oder durch Destillation von Quecksilberchlorid mit Kupfer, es sublimirt Calomel (Quecksilberchlorür), während Kupferchlorür als gelbliche Masse von harzähnlichem Aussehen in der Retorte zurückbleibt. Man kann es auch erhalten durch Fällen einer Lösung von Kupfersulfat mit Zinnchlorür.

Kupferchlorid. Das Kupferchlorid $CuCl_2$ krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser in grünen rhombischen Säulen, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und wasserfreies Chlorid zurücklassen; bei höherer Temperatur zersetzt sich das letztere in Kupferchlorür und in Chlor (worauf eine Methode der Chlordarstellung beruht). Das Kupferchlorid löst sich leicht in Wasser und in Alkohol; die alkoholische Lösung brennt mit grüner Flamme. Man erhält das Kupferchlorid durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure oder von Kupfer in Königswasser. Mit Kupfer verbunden findet sich das Kupferchlorid in Peru und Chile in dem Mineral Atakamit oder Salzkupfererz $CuCl_2 + 3Cu(OH)_2$.

Kupferoxydsalze. Die Kupferoxydsalze sind im krystallisirten Zustande blau oder grün, im wasserfreien weiss. Die Lösungen der Salze werden durch überschüssiges Kalium- oder Natriumhydroxyd

blau, von Ferrocyankalium braunroth, von Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak lösen den anfänglich entstehenden blauen Niederschlag zu einer tiefblauen Flüssigkeit auf; aus den Lösungen der Kupferoxydsalze wird das Kupfer durch Eisen- oder Zinkblech metallisch niedergeschlagen. Cyankalium fällt gelbgrünes Kupfercyanürcyanid, Jodkalium macht aus neutraler Kupferlösung Jod frei unter Bildung von Kupferjodür, bei Gegenwart von Eisenoxydulsalzen oder schwefliger Säure wird durch Jodkalium nur Kupferjodür (kein Jod) ausgeschieden. Die wichtigsten Kupfersalze sind: das schwefelsaure Kupfer, das kohlensaure Kupfer und das arsenigsaure Kupfer.

Schwefelsaures Kupfer.

Das schwefelsaure Kupfer oder der Kupfervitriol (blauer oder cyprischer Vitriol) $CuSO_4 + 5H_2O$ findet sich als Ueberzug, oder in derben, nierenförmigen Massen, oder aufgelöst im Cementwasser. Der Kupfervitriol krystallisirt in blauen, grossen triklinoëdrischen Säulen, welche ein spec. Gewicht von 2,19 besitzen, säuerlich, metallisch zusammenziehend schmecken, Lakmus röthen, sich in 2 Th. heissem und 4 Th. kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol lösen und an der Luft oberflächlich verwittern. Bei 100° verliert der Kupfervitriol 4 Moleküle von seinem Krystallwasser, das fünfte Molekül erst bei 200°; in starker Glühhitze entweichen schweflige Säure und Sauerstoff, und es bleibt Kupferoxyd zurück. Das krystallisirte schwefelsaure Kupfer besteht in 100 Theilen aus 32,14 Schwefelsäure, 31,79 Kupferoxyd und 36,07 Wasser. — Man erhält den Kupfervitriol 1) unrein und eisenhaltig durch Abdampfen und Krystallisirenlassen des natürlich vorkommenden Cementwassers; 2) aus dem Kupfersulfuret; zu dem Zweck wird dasselbe in einem Flammenofen geröstet, dadurch wird es zu schwefelsaurem Kupfer und zu Kupferoxyd oxydirt ($Cu_2S + 5O = CuSO_4 + CuO$); die geröstete Masse wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt und abgedampft; 3) durch Verwitternlassen und Auslaugen der Kupferkiese, Fällen des Kupfers aus der eisenhaltigen Kupferlösung mittels Schwefelwasserstoff und Oxydiren des getrockneten Schwefelkupfers durch eine vorsichtig durchgeführte Flammenofenröstung zu Vitriol; 4) durch Behandeln von metallischem Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure, behufs der Darstellung von schwefliger Säure ($Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2SO_3 + H_2O$); 5) als Nebenproduct bei der Affinirmethode, oder bei der Scheidung des Silbers vom Golde; bei dieser Methode wird das goldhaltige Silber mit Schwefelsäure behandelt, wodurch schwefelsaures Silber gebildet wird,

während das Gold ungelöst zurückbleibt. Die Lösung des schwefelsauren Silbers wird mit metallischem Kupfer zusammengebracht; es löst sich von letzterem eine aequivalente Menge ($Ag_2 = Cu$) in der Schwefelsäure auf, während das Silber metallisch gefällt wird ($Ag_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + Ag_2$); 6) als Nebenproduct bei der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigen Kupfererzen nach Augustin's Methode (siehe Silber). — Man benutzt den Kupfervitriol in der Färberei und zur Darstellung vieler blauer und grüner Anstreichefarben, zum Imprägniren der Eisenbahnschwellen, zum Einweichen des Getreides vor dem Säen, zum Verkupfern, zur Erzeugung galvanoplastischer Abdrücke und als Arzneimittel.

Doppelvitriol. Unter Doppelvitriol oder gemischtem Vitriol versteht man einen aus schwefelsaurem Kupfer und schwefelsaurem Eisen bestehenden zusammenkrystallisirten Vitriol. Der Salzburger (Doppel-Adler) enthält 76 Proc., der Admonter 83 Proc. und der Doppel-Admonter 80 Proc. schwefelsaures Eisen. Zuweilen findet sich in diesem Salze auch noch schwefelsaures Zink.

Schwefelsaures Kupfer-Ammoniak. Das schwefelsaure Kupfer-Ammoniak $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ krystallisirt in tief lasurblauen vierseitigen Säulen, die metallisch und stechend schmecken, sich leicht im Wasser lösen, sich an der Luft allmälig zersetzen, indem Ammoniakgas entweicht und kohlensaures Kupfer zurückbleibt. Man erhält dieses Doppelsalz, indem man Kupfervitriol mit starkem Ammoniak behandelt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, und indem man auf die erhaltene dunkelblaue Flüssigkeit Alkohol giesst, so dass der letztere über der Flüssigkeit stehen bleibt. In dem Maasse, als der Alkohol der Flüssigkeit Wasser entzieht, scheiden sich Krystalle aus. Dieses Salz wird als Arzneimittel, in der Färberei und als Reagens auf arsenige Säure angewendet.

Kohlensaures Kupfer. Das kohlensaure Kupfer $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ kommt in der Natur als Malachit vor. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man Kupfervitriollösung mit kohlensaurem Natrium fällt, der entstehende Niederschlag ist von grüner Farbe und wird als Malerfarbe unter dem Namen Mineralgrün benutzt. Ein anderes kohlensaures Kupfersalz findet sich in der Natur in dem blauen Mineral Kupferlasur $2CuCO_3 + Cu(OH)_2$. Der feingepulverte Kupferlasur wird unter dem Namen Bergblau als Farbe benutzt.

Arsenigsaures Kupfer. Das arsenigsaure Kupfer oder das Scheel'sche Grün ist die bekannte schön grasgrüne Malerfarbe, die in Wasser

unlöslich, in Ammoniak aber löslich ist. Man erhält diese Verbindung durch Fällen von arsenigsaurem Kalium (das man durch Auflösen von kohlensaurem Kalium und arseniger Säure in Wasser erhalten hat) mit schwefelsaurem Kupfer. Das arsensaure und phosphorsaure Kupfer entsteht beim Vermischen der Lösungen von arseniksaurem Kalium oder gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium mit schwefelsaurem Kupfer. Die entstehenden Niederschläge sind blaugrün. Beide Verbindungen finden sich in der Natur in folgenden Mineralien: Phosphorochalcit $Cu_3(PO_4) + 3Cu(OH)_2$; Libethenit $Cu_3(PO_4) + Cu(OH)_2$; Olivenit $Cu_3\left\{\begin{matrix} PO_4 \\ AsO_4 \end{matrix}\right\} + Cu(OH)_2$; Erinit $Cu_3(AsO_4 + 2Cu(OH)_2$.

Arsensaures und phosphorsaures Kupfer.

Kupferlegirungen.

Reines Kupfer kann zum Guss nicht angewendet werden, weil das gegossene Kupfer stets Höhlungen enthält; man benutzt deshalb zum Gusse Legirungen des Kupfers mit Zink und mit Zinn. Die wichtigsten dieser Kupferlegirungen sind das Messing, das Kanonenmetall, ausserdem das Weisskupfer und das Neusilber oder Argentan.

Messing.

Das gewöhnliche Messing besteht aus 71,5 Th. Kupfer und 28,5 Th. Zink; das rothe Messing oder Tombak aus 84,5 Th. Kupfer und 15,5 Th. Zink. Sehr dünn ausgeschlagenes Messing führt den Namen Rauschgold; zu höchst dünnen Blättchen ausgeschlagenes Tombak bildet das unächte Blattgold. Man stellt das Messing entweder durch Cementiren von Kupfer mit Galmei mittelst Kohle, oder durch directes Zusammenschmelzen von Kupfer mit Zink dar. Oft überzieht man auch nur das Kupfer auf der Oberfläche mit einer Schicht von Messing, indem man geschmiedete Kupferstäbe glühend Zinkdämpfen aussetzt. Das dem Messing ähnliche Muntzmetall, welches in England vielfach zu Schiffsbeschlägen angewendet wird, besteht aus 60 Th. Kupfer und 40 Th. Zink, das schmiedbare Messing, das auch unter dem Namen Aichmetall und Sterrometall vorkommt, aus 60 Th. Kupfer, 38,2 Th. Zink und 1,8 Th. Eisen. Die Bronze (Statuenbronze) besteht aus Kupfer, Zinn, Zink, mit einem Zusatze von Blei in veränderlichen Verhältnissen.

Kanonenmetall u. s. w.

Das Kanonenmetall (Geschützmetall) ist eine Legirung von Kupfer und Zinn mit 9 — 10 Proc. Zinn; das Glockenmetall enthält ungefähr 20 — 25 Proc. Zinn. Eine Verbindung des Arsens mit dem Kupfer ist unter dem Namen Weisskupfer oder Argent haché bekannt; diese Verbindung ist weiss und

wird zu Zierrathen, aber nie zu Gefässen angewendet. Man stellt sie durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Arsen unter einer Decke von Kochsalz dar.

Reagentien auf Kupfer.

Das Kupfer lässt sich in Lösungen, da es fast stets als Oxyd vorhanden ist, schon durch die blaue oder grüne Färbung vermuthen; Ferrocyankalium und das Verhalten gegen Ammoniak und Schwefelwasserstoffgas können die Gegenwart des Kupfers bestätigen. Eisen und Zink fällen das Kupfer metallisch aus seinen Lösungen, eben so der galvanische Strom. Vor dem Löthrohr lässt sich das Kupfer dadurch nachweisen, dass die Phosphorsalzperle durch dasselbe in der äussern Flamme grün (wie durch Chrom) gefärbt wird; diese Färbung geht aber in der innern Flamme und noch schneller durch Zusatz von etwas metallischem Zinn in eine ziegelrothe, trübe über. Mit kohlensaurem Natrium auf der Kohle zusammengeschmolzen und in einem Mörser abgeschlämmt, giebt sich die geringste Spur von Kupfer durch zurückbleibende rothe Metallflitterchen zu erkennen.

Blei (Pb).

(Atomgewicht = 207; spec. Gewicht = 11,37.)

Blei. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Blei ist ein seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall. Es findet sich in der Natur nur sehr selten, und zwar im goldführenden Sand und im Meteoreisen, gediegen, häufig aber an Schwefel gebunden als Bleiglanz PbS und in den Seite 317 angeführten antimonhaltigen Mineralien. Ausserdem kommt es vor als Weissbleierz oder Cerussit (kohlensaures Blei) $PbCO_3$; als Vitriolbleierz oder Anglesit $PbSO_4$, Grünbleierz oder Pyromorphit (phosphorsaures Bleioxyd $3(Pb_3(PO_4)_2) + PbCl_2$), Mimetesit $3Pb_3(AsO_4)_2 + PbCl_2$), Gelbbleierz (molybdänsaures Blei) $PbMoO_4$ und Rothbleierz oder Krokoit (chromsaures Blei) $PbCrO_4$. Im reinen Zustande ist das Blei sehr weich, es lässt sich mit dem Messer schneiden, mit dem Nagel ritzen und färbt ab. Es ist von bläulichgrauer Farbe, starkem Metallglanz und lässt sich zu sehr dünnen Blättern auswalzen. Seine Zähigkeit ist aber geringer als die der anderen dehnbaren Metalle. Es schmilzt gegen 325° und verdampft in der Weissglühhitze. An der Luft wird seine Oberfläche matt und mit der Zeit überzieht es sich mit einer dünnen dunkelgrauen Schicht, die man für Suboxyd hält. Beim Kochen von Blei mit Wasser findet eine

zwar schwache, aber anhaltende Wasserstoffentwickelung statt. Bei erhöhter Temperatur oxydirt sich das Blei sehr schnell. Mehrere Nichtmetalle, wie der Schwefel, Phosphor, das Chlor und das Arsen können sich direct mit dem Blei verbinden. Salpetersäure löst das Blei auf, von Salzsäure wird es nur durch längere Zeit fortgesetztes Sieden unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Chlorblei angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure greift das Blei nicht an.

Gewinnung des Bleies.

Man gewinnt das Blei gewöhnlich aus dem Bleiglanz. Von dem fremden Gestein, welches den Bleiglanz fast immer begleitet, scheidet man denselben durch Ausschmelzen (Aussaigern); der Bleiglanz wird dann mit Holz durchschichtet und auf dem Herde eines Flammenofens geröstet; bei dieser Gelegenheit wird ein Theil des Bleies reducirt ($3\,PbO + PbS = 4\,Pb + SO_2 + O$; $PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2$). Das zurückbleibende Röstproduct besteht wesentlich aus Bleioxyd, schwefelsaurem Blei und nicht verbranntem Schwefelblei. Dieses Röstproduct wird mit Kohle, oder auch mit Zusatz von Kalk in einem Flammenofen ausgeschmolzen und das reducirte Blei, das ausfliesst, gesammelt. Diese Art der Gewinnung des Bleies heisst die Röstarbeit. Man gewinnt das Blei aus dem Bleiglanze auch durch Erhitzen desselben mit metallischem Eisen ($PbS + Fe = FeS + Pb$) (die sogenannte Niederschlagsarbeit). Ein grosser Theil des jährlich gewonnenen Bleies wird gewissermaassen als nutzbares Nebenproduct aus den Bleierzen gewonnen, wenn dieselben Silber und Gold enthalten. Von dieser Methode der Gewinnung wird bei der Ausscheidung des Silbers die Rede sein. Das Blei, welches man durch Reduction der bei diesem Process sich abscheidenden Bleiglätte erhält, führt den Namen Frischblei, es enthält gewöhnlich Kupfer und Antimon und ist härter als das reine Blei; es wird deshalb auch Hartblei genannt. Das aus dem Bleiglanze erhaltene Blei ist stets silberhaltig; man entsilbert es nach dem Krystallisirverfahren (Pattinsoniren) oder durch Behandeln des geschmolzenen Bleies mit Zink, wobei sich auf der Oberfläche des Bleies eine Zink-Silber-Legirung abscheidet, von der das Zink durch Destillation geschieden wird; oder endlich auf dem Treibherde, wobei das Blei als Bleioxyd oder Bleiglätte abgetrieben wird, während das Silber metallisch zurückbleibt. Chemisch reines Blei erhält man durch Glühen von salpetersaurem Blei und Reduciren des zurückbleibenden Bleioxydes mittelst Kohle und kohlensaurem Alkali.

Anwendung des Bleies. Seiner Weichheit wegen findet das Blei häufig zu Röhren, Platten und Bleiblättern (Bleifolie), seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säuren wegen zu Pfannen und Kammern zur Schwefelsäure- und Alaunfabrikation, sowie ferner zur Herstellung von Kugeln und Schrot Anwendung. Bei hüttenmännischen Processen benutzt man es z. B. zum Ausbringen des Goldes und Silbers. Die letztere Anwendung gründet sich auf das Vermögen des geschmolzenen Bleies, die genannten Metalle aufzulösen und den Erzen zu entziehen. Von den Legirungen des Bleies sind erwähnens werth die mit Zinn als Weich- oder Schnellloth und Material des Zinngiessers, die mit Antimon als Typenmetall. Mit Zink geht das Blei keine Verbindung ein.

Sauerstoffverbindungen des Bleies. Das Blei verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier Verhältnissen, diese Verbindungen sind:

das Bleisuboxyd	Pb_2O,
das Bleioxyd	$Pb\,O$,
das Bleisesquioxyd	Pb_2O_3,
das Bleisuperoxyd	$Pb\,O_2$,

Ausser diesen Verbindungen existirt eine Verbindung des Oxydes mit dem Sesquioxyde, die Mennige Pb_4O_5 oder $2\,Pb_2O_3 + 2\,PbO$.

Bleisuboxyd. Das Bleisuboxyd (Bleioxydul) Pb_2O ist ein schwarzes Pulver, das durch Säuren und Alkalien in Bleioxyd und Metall zerlegt wird. Man erhält es durch Erhitzen von oxalsaurem Blei als Rückstand, während Kohlensäure und Kohlenoxydgas entweichen, denn:

$$C_2Pb_2O_4 = Pb_2O + CO_2 + CO.$$

Ausserdem bildet es sich als graue Haut auf der Oberfläche des Bleies, besonders im geschmolzenen Zustande an der atmosphärischen Luft.

Bleioxyd. Das Bleioxyd PbO ist im reinen Zustande ein gelbes Pulver (Massicot); wenn es geschmolzen worden ist, erscheint es als eine röthlich gelbe, aus krystallinischen Schuppen bestehende Masse, die unter dem Namen Bleiglätte (Glätte, Silberglätte, *Lithargyrum*) bekannt ist. Bei höherer Temperatur schmilzt es zu einem gelben, durchsichtigen Glase, dem sogenannten Bleiglase. An der Luft absorbirt es Kohlensäure. Bei erhöhter Temperatur nimmt es auch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Mennige. Mit Wasser bildet es das Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$. Es löst sich in 12000 Theilen Wasser. Durch Kohle und Wasserstoff wird es leicht

reducirt. Das Bleioxyd verbindet sich in der Glühhitze mit den Alkalien, als Hydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur; es nimmt in diesen Verbindungen die Stelle einer Säure ein. In den Säuren löst es sich leicht und bildet mit ihnen die Bleisalze. Die im Handel vorkommende Bleiglätte ist stets kieselerde- und kupferhaltig. Schmilzt man Bleiglätte in irdenen Tiegeln, so werden dieselben durchlöchert, weil sich das Bleioxyd mit der Kieselerde und der Thonerde der Tiegelmasse zu einem leicht schmelzbaren Glase verbindet. — Man erhält das Bleioxyd als Massicot durch Glühen des salpetersauren oder kohlensauren Bleis oder im Kleinen durch Glühen des oxalsauren Bleis. Die Bleiglätte gewinnt man als Nebenproduct bei dem Abtreiben des Silbers und Goldes. Durch Vermischen einer siedenden Lösung von essigsaurem Blei mit einer gleichfalls siedenden Kalilösung erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit das Bleioxyd in gelben Blättchen. Das Bleihydroxyd stellt man durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Blei mit überschüssigem Ammoniak, oder durch Fällen eines Bleisalzes mit so viel Aetzalkalilauge, dass ein Theil des gefällten Bleioxydes sich wieder löst, dar; dieses Hydroxyd hat die Zusammensetzung $Pb(OH)_2 + 2H_2O$.

Anwendung des Bleioxydes.

Das Bleioxyd wird zur Darstellung von Firnissen und Pflastern, zur Herstellung optischer Bleigläser, zur Darstellung vieler Bleipräparate (Mennige, Bleiweiss, Bleizucker, Chromgelb, zinnsaurem Natrium u. s. w.) und endlich zur Erzeugung einer Töpferglasur angewendet.

Bleisesquioxyd.

Das Bleisesquioxyd Pb_2O_3 ist ein röthlich gelbes Pulver, das man durch Vermischen einer Lösung von essigsaurem Blei und überschüssigem Kaliumhydroxyd mit unterchlorigsaurem Natrium in der Kälte darstellt. Salzsäure löst es unverändert, durch Alkalien wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Durch die meisten übrigen Säuren wird es in Oxyd und Superoxyd ($PbO + PbO_2 = Pb_2O_3$) zerlegt. Mit zweifach-schwefelsaurem Kalium soll dieses Sesquioxyd eine alaunähnliche Verbindung geben.

Bleisuperoxyd.

Das Bleisuperoxyd (braunes Bleioxyd, Bleibioxyd) PbO_2 findet sich in der Natur als Plattnerit (Schwarzbleierz), es ist von dunkelbrauner Farbe, pulverförmig, geht beim Erhitzen an der Luft leicht in Mennige, bei starkem Erhitzen in Bleiglätte über. In Wasser ist es unlöslich. Mit Schwefel in einem Mörser zusammengerieben, entzündet es sich und verbrennt zu schwefliger Säure und zu Schwefelblei ($PbO_2 + 2S = PbS + SO_2$). Es absorbirt schweflige Säure unter einer bis zum Glühen sich steigernden Temperatur,

indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet ($PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$). Mit Salzsäure übergossen, bildet es unter Entwickelung von Chlor, Chlorblei und Wasser ($PbO_2 + 4\,ClH = PbCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$). Wenn man Bleisuperoxyd mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, so bilden sich Bleioxyd, salpetersaures Ammoniak und Wasser ($8\,PbO_2 + 2(NH_4)_2\,O = 8\,PbO + 2\,NH_4(NO_3) + 4\,H_2O$). — Man stellt das Bleisuperoxyd durch Digestion von Mennige mit verdünnter Salpetersäure dar, es löst sich salpetersaures Blei auf, während Bleisuperoxyd zurückbleibt. Vortheilhafter erhält man das Bleisuperoxyd, wenn man eine Lösung von essigsaurem Blei mit kohlensaurem Natrium fällt und in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas leitet, bis alles kohlensaure Blei in Superoxyd verwandelt ist. Krystallisirt erhält man es durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit chlorsaurem Kalium und Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser. Das Bleisuperoxyd verbindet sich mit Kali zu schönen durchsichtigen Krystallen $2(KPbO_3) + 3\,H_2O$. Man benutzt das Bleisuperoxyd zur Herstellung der phosphorhaltigen Zündmasse in der Fabrikation der Zündrequisiten.

Mennige. Die Mennige Pb_4O_5 ist ein in Wasser unlösliches mehr oder minder lebhaft rothes Pulver, das in der Glühhitze ein Fünftel seines Sauerstoffs verliert und in Bleioxyd übergeht ($Pb_4O_5 = 4\,PbO + O$), mit Salzsäure in Chlor, Chlorblei und Wasser, mit Salpetersäure in Bleisuperoxyd und salpetersaures Blei zersetzt wird. Beim Erhitzen wird die Mennige dunkler, nimmt aber beim Erkalten ihre vorige Farbe wieder an. Man stellt die Mennige durch Erhitzen von Massicot oder von kohlensaurem Blei in einem Flammenofen dar. Die Mennige wird als Maler- und Anstrichfarbe und in der Glas- und Porcellanfabrikation angewendet.

Verbindungen des Bleies mit Chlor, Jod und Schwefel. Das Chlorblei, Bleichlorid $PbCl_2$ findet sich in der Natur in vulkanischen Gegenden als Cotunnit, mit Bleioxyd verbunden als Mendinit $PbCl_2 + 2\,PbO$ und Metlockit $PbCl_2 + PbO$ und mit kohlensaurem Blei verbunden als Hornbleierz $PbCl_2 + PbCO_3$. Künstlich dargestellt erscheint das Chlorblei in weissen, nadelförmigen Krystallen, die sich in 22 Th. kaltem Wasser, aber nicht in Alkohol lösen; beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, hornartigen Masse (Hornblei). Man erhält das Chlorblei durch Digestion von Bleioxyd, Bleisuperoxyd oder von Mennige mit Salzsäure oder durch Fällen einer Bleioxydlösung mit einem löslichen Chlormetall. Ein Oxychlorid des Bleies $PbCl_2 + 7\,PbO$ wird als gelbe Malerfarbe angewendet (Cas-

seler Gelb) [1]), ein anderes Oxychlorid $PbCl_2$, PbO (Pattinson's Bleiweiss) als Ersatzmittel für Bleiweiss.

Jodblei. Das Jodblei, Bleijodid PbJ_2 ist ein im Wasser nur wenig löslicher, aus goldgelben, metallglänzenden Blättchen bestehender Körper, den man erhält, indem man eine Jodkaliumlösung mit einer Lösung von essigsaurem Blei vermischt, so dass die erstere im Ueberschusse vorhanden ist. Durch Auflösen von amorphem Jodblei in Jodwasserstoffsäure erhält man es besonders schön krystallisirt.

Bromblei. Das Bromblei, Bleibromid $PbBr_2$, wie das Chlorblei dargestellt, verhält sich dem Jod- und Chlorblei sehr ähnlich.

Schwefelblei. Das Schwefelblei PbS findet sich in der Natur in grosser Menge als Bleiglanz in Würfeln krystallisirt oder in dichten krystallinischen grauen Massen; es ist von starkem Metallglanz, blaugrauer Farbe und einem spec. Gewichte von 7,0 — 7,6. Beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit Blei erhält man beim Erkalten die Verbindung ebenfalls krystallinisch. Auf nassem Wege erhält man es als schwarzen Niederschlag, wenn man ein Bleisalz mit Schwefelwasserstoff oder Ammonhydrosulfid behandelt. Das Schwefelblei ist eine im Mineralreiche häufig vorkommende Schwefelbase, die mit Schwefelantimon zahlreiche Sulfosalze bildet. Der Bleiglanz ist stets silberhaltig.

Verbindungen des Bleioxyds. Wie schon oben erwähnt worden ist, verhält sich das Bleioxyd als Säure und als Base; die Verbindungen des Bleioxydes mit Säuren, die Bleioxydsalze, sind die wichtigeren, wir erwähnen von ihnen das kohlensaure, das salpetersaure und das schwefelsaure Blei; die übrigen, löslichen, wie das salpetrigsaure, schwefligsaure Salz u. s. w. sind von geringerer Wichtigkeit. Schwefelsäure erzeugt in ihren Lösungen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Blei; Kaliumhydroxyd einen weissen aus Bleihydroxyd bestehenden, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst; Ammoniak giebt einen weissen Niederschlag, der aus basischem Salze besteht und sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löst; chromsaures Kalium fällt gelbes chromsaures Blei; Jodkalium fällt gelbes Jodblei. Aus den Lösungen der Bleisalze wird das Blei

1) Eine dem Superoxyd entsprechende Chlorverbindung, das Bleisuperchlorid $PbCl_4$, ist nur in seiner Verbindung mit Chlornatrium bekannt. Man erhält es, indem man eine Lösung von Kochsalz, zu welcher man Chlorblei gesetzt hat, mit Chlorgas behandelt.

durch Zink metallisch als sogenannter Bleibaum gefällt, auch durch Eisen, nicht aber durch Zinn.

Kohlensaures Blei. Das kohlensaure Bleioxyd $PbCO_3$ findet sich ziemlich häufig in der Natur in dem Weissbleierz oder Cerussit, das mit dem Arragonit und Witherit isomorph ist. Sein spec. Gewicht = 6,5. Das künstlich dargestellte kohlensaure Blei ist das als Malerfarbe bekannte Bleiweiss (Cerussa), welches als eine Verbindung von kohlensaurem Blei mit einer grössern oder geringern Menge Bleihydroxyd ($2 PbCO_3 + Pb(OH)_2$) betrachtet werden kann. Nach der Art und Weise, wie man Bleiweiss darstellt, unterscheidet man die holländische, österreichische, französische und englische Methode. Nach der französischen Methode löst man Bleiglätte in Essig oder Bleizuckerlösung bis zur Sättigung, wodurch eine Lösung von dreibasisch-essigsaurem Blei entsteht. Leitet man durch diese Lösung Kohlensäuregas, so werden zwei Moleküle Bleioxyd herausgefällt, während neutrales-essigsaures Blei aufgelöst bleibt. Diese Lösung wird zum Auflösen von neuer Bleiglätte verwendet. Nach dem englischen Verfahren wird ausgeglühte Bleiglätte angefeuchtet, mit einem geringen Zusatz von Bleizucker innig gemengt, und über das Gemenge Kohlensäuregas geleitet. Das Bleiweiss wird in diesem Falle weit schneller, als nach den andern Methoden erhalten. Der Vorgang ist jedenfalls der, dass sich hier ebenfalls basisch essigsaures Bleioxyd bildet, das von der Kohlensäure zersetzt wird, worauf sich von Neuem basisch essigsaures Salz erzeugt und so fort, bis keine Bleiglätte mehr vorhanden ist. Nach der holländischen Methode giesst man auf den Boden irdener Gefässe Essig, bringt in dieselben spiralförmig aufgerollte Bleiplatten, bedeckt die Töpfe ebenfalls mit Bleiplatten und vergräbt dieselben in Pferdemist. Durch die in dem Dünger eintretende Gährung wird die Temperatur erhöht, der Essig verdampft und giebt dadurch zur Bildung von basisch-essigsaurem Blei Anlass. Die durch den gährenden Mist erzeugte Kohlensäure wandelt ganz auf dieselbe Weise, wie bei den anderen Methoden, das Bleioxyd in Bleiweiss um. Das Bleiweiss setzt sich in Schichten auf den Bleirollen ab; es wird unter dem Namen Schieferweiss in den Handel gebracht. Die feinsten Sorten Bleiweiss führen den Namen Kremserweiss. Nach dem österreichischen Verfahren nimmt man anstatt der Töpfe geheizte Kammern, in welchen man Essigdämpfe und Kohlensäuregas auf die darin aufgehängten Bleiplatten einwirken lässt. Der Vorgang selbst ist derselbe wie bei dem holländischen Verfahren.

Neutrales kohlensaures Blei erhält man, indem man ein neutrales lösliches Blei mit kohlensaurem Ammoniak fällt. Das Bleiweiss wird bekanntlich mit Oel und Firniss gemischt, als Deckfarbe angewendet.

Schwefelsaures Blei. Das schwefelsaure Blei $PbSO_4$ kommt in der Natur als Mineral in dem mit dem Schwerspath isomorphen Anglesit oder Vitriolbleierz vor. Künstlich dargestellt erscheint es als weisses krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver. Man erhält das schwefelsaure Blei als Nebenproduct bei der Bereitung der Essigsäure aus Bleizucker und Schwefelsäure, oder bei der Darstellung von essigsaurem Aluminium durch Zersetzen einer Alaunlösung mit einer Bleizuckerlösung. Auch kann man es darstellen, indem man Chlorblei mit schwefelsaurem Calcium und Wasser digerirt; es entsteht unlösliches schwefelsaures Blei und lösliches Chlorcalcium. Man benutzt zuweilen das schwefelsaure Blei als Deckfarbe, obgleich es seiner krystallinischen Beschaffenheit wegen nicht gut deckt, und ferner zur Fabrikation von chromsaurem Blei. Durch Digeriren mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium lässt es sich in Bleiweiss überführen. Durch Salzsäure wird es in Chlorblei und freie Schwefelsäure zersetzt.

Salpetersaures Blei. Das salpetersaure Blei, (Bleisalpeter) $Pb(NO_3)_2$ durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure erhalten, krystallisirt in durchsichtigen oder auch milchweissen Oktaëdern, die sich leicht in Wasser lösen und bei beginnender Rothglühhitze unter Abgabe von Sauerstoff und Untersalpetersäure und Zurücklassung von Bleioxyd (Massicot) zersetzt werden.

Reagentien auf Blei. Das Blei lässt sich in Lösungen durch Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff und chromsaures Kalium nachweisen, indem durch das erstere Reagens ein weisser, durch das zweite ein schwarzer und durch das dritte ein gelber Niederschlag entsteht. Der durch Schwefelsäure entstandene weisse Niederschlag wird durch Ammonhydrosulfid geschwärzt (Unterschied vom Baryt). Vor dem Löthrohre lässt sich Blei in seinen Verbindungen daran erkennen, dass dieselben mit Soda gemengt und auf der Kohle behandelt, ductile Metallkörnchen geben; auf der Kohle entsteht ein gelber Beschlag.

Thallium (Tl).

(Atomgewicht = 204; spec. Gewicht = 11,86.)

Thallium. Vorkommen und Eigenschaften. Das Thallium, im Jahre 1862 mit Hülfe der Spectralanalyse von Crookes und gleichzeitig von Lamy entdeckt, findet sich in den zinkhaltigen Bleierzen des Unterharzes, im Eisenkies, dem Kupferkies, dem Schwefelsäureschlamm der Schwefelsäurefabriken, die mit Schwefelkies arbeiten, in manchem Wismuth, Tellur und Cadmium, als fast steter Begleiter des Caesiums und Rubidiums in vielen Mineralwässern u. s. w. Das Thallium ist dem Blei sehr ähnlich, weiss mit einem Stich ins Bläulichgraue, sehr weich, wenig zähe aber sehr hämmerbar. Es schmilzt bei 290° und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze. Es krystallisirt beim Erstarren und knirscht beim Biegen. Eine nicht leuchtende Gasflamme färbt es grün; sein Spectrum hat eine einzige grüne Linie von scharfer Begrenzung [1]). Es oxydirt sich an der Luft sehr leicht; man bewahrt es deshalb unter Wasser auf. Es löst sich leicht in Salpetersäure und Schwefelsäure, schwierig in Salzsäure.

Darstellung. Aus dem Schlamme der Schwefelsäurefabrik in Oker erhält man das Thallium, indem man den Schlamm mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium auskocht, das Filtrat mit Cyankalium kocht, abermals filtrirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas leitet. Den aus Schwefelthallium und Schwefelquecksilber bestehenden Niederschlag behandelt man mit Salpetersäure, welche nur ersteres löst; die salpetersaure Lösung verdampft man mit Schwefelsäure zur Trockne, löst in siedendem Wasser und fällt das Thallium mit Zink. Das Thallium lässt sich auch aus dem Chlorür mittelst Natrium oder durch Elektrolyse darstellen.

Verbindungen. Das Thallium bildet mit Sauerstoff das Thalliumoxydul TlO, auf dem Metall beim Liegen an der Luft sich bildend, ist ein schwarzes Pulver, das aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und in Thalliumhydroxydul $TlOH + H_2O$ übergeht. Letzteres ist farblos oder gelblich, in Wasser leicht löslich, kaustisch, fällt unlösliche Metalloxyde aus ihren Lösungen, absorbirt Kohlensäure aus der Luft, löst sich auch in Alkohol. — Beim Verbrennen des Thalliums in Sauerstoffgas bildet sich schwarzes Thalliumoxyd Tl_2O_3, in Wasser unlöslich. Das schwefelsaure, salpetersaure Thal-

1) Daher der Name, entlehnt von θαλλος, junges Grün.

lium und der Thallium-Alaun, ebenso auch das phosphorsaure Thallium sind in Wasser löslich; die drei ersten Verbindungen den entsprechenden Kaliumverbindungen isomorph.

Das Thalliumchlorür TlCl ist weiss, gleicht dem Chlorsilber, sowohl bezüglich der Leichtigkeit, mit der es sich aus Flüssigkeiten absetzt, als auch in seinem Ansehen, seiner Biegsamkeit und Durchsichtigkeit nach dem Schmelzen. Die Chlorverbindung löst sich ein wenig in Wasser, spurenweise in Ammoniak. Das Thalliumjodür TlJ, gelber, dem Jodblei ähnlicher Niederschlag. Das Schwefelthallium Tl_2S wird aus alkalischen Thalliumlösungen durch Schwefelwasserstoff, aus neutralen durch Ammonhydrosulfid als schwarzer Niederschlag ausgeschieden.

Reagentien auf Thallium. Erhitzt man Thallium oder schwefelsaures Thallium in der Wasserstoff- oder Knallgasflamme, so erhält man im Spectrum immer nur die eine bekannte grüne Linie. Auf nassem Wege lässt sich das Thallium durch Jodkalium entdecken, das einen hellgelben Niederschlag giebt. Mit Schwefelsäure giebt es keinen Niederschlag (Unterschied vom Blei), mit Salzsäure einen weissen, der sich in Ammoniak nicht löst (Unterschied vom Silber).

Indium (In).

(Atomgewicht = 75,8; spec. Gewicht = 7,3 — 7,4.)

Indium. Dem Thallium und auch dem Kadmium ähnlich ist das Indium, welches 1863 von Th. Richter in Freiberg in einer Erzsorte entdeckt wurde, die wesentlich aus Schwefelkies, Arsenkies, Blende und etwas Bleiglanz bestand. Es findet sich auch in kleiner Menge im Wolfram. Es ist ein silberweisses glänzendes Metall, das bei 176° schmilzt, weich und dehnbar ist und beim Erhitzen an der Luft mit violettem Lichte und bräunlichem Rauche zu gelbem Oxyde verbrennt. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwickelung; auch in Salpetersäure ist es löslich. Das Indiumoxyd InO ist ein hellgelbes Pulver, das beim Glühen rothbraun wird, als Hydroxyd $In(OH)_2$ ist es weiss und gallertartig. Das Chlorindium $InCl_2$ ist weiss und sehr zerfliesslich. Schwefelindium InS wird aus Indiumsalzen durch Schwefelwasserstoff in Form eines gelben Niederschlags gefällt. Die Indiumsalze zeigen im Spectrum eine charakteristische blaue Linie, von der das Metall seinen Namen erhalten hat. Nach dem Befeuchten mit Salz-

säure färben alle Indiumverbindungen die nicht leuchtende Flamme blau. —

Wismuth (Bi).

(Atomgewicht = 210; spec. Gewicht = 9,79.)

Wismuth. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Wismuth wurde von den Alten lange mit Silber, Zinn und Blei verwechselt, von Agricola aber zuerst als ein eigenthümliches Metall erkannt. Das Wismuth findet sich meistens gediegen auf Gängen im Ur- und Uebergangsgebirge, namentlich im Granit und Thonschiefer. Es findet sich ferner oxydirt als Wismuthoker Bi_2O_3, mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz Bi_2S_3, ferner als Tellurwismuth und Kieselwismuth, mit Schwefelkupfer und Schwefelblei verbunden als Nadelerz, endlich das Antimon und Arsen vertretend in einigen Fahlerzen. Das Wismuth ist röthlich weisses Metall, von starkem Glanz, Härte und solcher Sprödigkeit, dass es gepulvert werden kann. Es schmilzt bei 249^0 und erstarrt bei 242^0 mit bedeutender Volumenvergrösserung, indem es in würfelähnlichen Rhomboëdern krystallisirt. Das Wismuth lässt sich durch Schmelzen des Metalls, Erkaltenlassen, bis sich auf der Oberfläche des Metalles eine Decke zu bilden beginnt, Durchstossen dieser Decke und Ausgiessen des innen befindlichen, noch flüssigen Metalles, in sehr schönen Krystallen erhalten. An der Luft verliert das Wismuth mit der Zeit seinen Glanz und überzieht sich mit einem Häutchen von Oxyd; in der Glühhitze verbrennt es mit bläulicher Flamme zu braunem Wismuthoxyd. Vom Wasser wird das Wismuth auch selbst bei hoher Temperatur nicht verändert. Das Wismuth kann sich direct mit dem Schwefel, Chlor, Phosphor u. s. w. verbinden; durch concentrirte Säuren wird es in der Wärme oxydirt und aufgelöst; nur Salpetersäure wirkt in der Kälte auf das Wismuth ein.

Gewinnung des Wismuths.

Das gediegene Wismuth wird von der Gangart einfach durch Aussaigern getrennt. Die geschwefelten Erze werden vorher geröstet und dann mit Kohle ausgeschmolzen. Man reinigt das käufliche Wismuth, indem man das Metall in einer Muffel so lange röstet, bis es als geschmolzenes Oxyd von dem Material der Muffel absorbirt worden ist. Hierbei verflüchtigt sich das Arsen und die übrigen Metalle bleiben in der Muffel zurük. Der Boden der Muffel wird dann gepulvert und mit der Kohle ausgeschmolzen. Das käufliche Metall wird ferner durch Schmelzen mit einer geringen Menge

von Salpeter von den fremden Metallen befreit. Chemisch reines Wismuth erhält man durch Glühen von basisch salpetersaurem Wismuth und Reduction des dadurch entstandenen Wismuthoxydes mit Kohle.

Anwendung des Wismuths. Wismuth bildet mit einigen anderen Metallen Legirungen, die bei niederer Temperatur schmelzen; man wendet solche Legirungen an, um Abklatsche (Clichés) von Holzschnitten zu machen. Ein dazu geeignetes Gemenge besteht aus 5 Th. Wismuth, 2 Th. Zinn und 3 Th. Blei; es schmilzt bei 92⁰. Rose's leichtflüssiges Metall besteht aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn; es schmilzt bei 94⁰. Ein geringer Zusatz von Kadmium (Wood's Legirung) macht diese Legirungen noch leichtflüssiger. Eine ähnliche Legirung von bestimmtem Schmelzpunkt wurde früher angewendet, um dem Explodiren der Dampfkessel vorzubeugen; zu diesem Zwecke verschliesst man ein kurzes Rohr, das in dem Dampfkessel eingeschraubt ist, mit einer Platte von dieser Legirung; wenn die Temperatur der Dämpfe bis zum Schmelzpunkt der Legirung steigt, so schmilzt die Platte, und die Dämpfe entweichen. Das Wismuth theilt mit dem Blei die Eigenschaft, sich in der Wärme an der Luft zu oxydiren und als geschmolzenes Oxyd von gebranntem Thon absorbirt zu werden; es liesse sich desshalb das Blei bei der Kupellation des Silbers durch Wismuth ersetzen. Man benutzt ferner das Wismuth zur Darstellung der Wismuthpräparate.

Das Wismuth verbindet sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Die hauptsächlichsten Verbindungen sind das Wismuthoxydul BiO, das Wismuthoxyd BiO_3, das Wismuthsuperoxyd BiO_4, die Wismuthsäure BiO_5.

Wismuthoxydul. Das Wismuthoxydul oder Wismuthsuboxyd BiO erscheint als schwarzgraues Pulver, das beim Erhitzen an der Luft zu Wismuthoxyd verglimmt und beim Erhitzen mit Kohle zu metallischem Wismuth reducirt wird. In Salzsäure löst es sich unverändert. Von Salpetersäure wird es in Metall und Oxyd zerlegt. Man erhält das Oxydul durch vorsichtiges Erhitzen des Wismuths an der Luft, oder durch Digestion von basisch salpetersaurem Wismuth mit überschüssigem Zinnchlorür, Auswaschen des entstandenen Niederschlags mit siedendem Wasser und Trocknen im luftleeren Raume.

Wismuthoxyd. Das Wismuthoxyd Bi_2O_3 findet sich als Mineral in dem Wismuthocker. Künstlich dargestellt erscheint es als strohgelbes Pulver von 8,17 spec. Gewichte, das beim Erhitzen vor-

übergehend rothgelb wird und bei höherer Temperatur zu einem braunrothen Glase, dem sogenannten Wismuthglase schmilzt. Durch Wasserstoff und Kohle wird das Wismuth leicht zu Metall reducirt. Wie schon erwähnt wurde, äussert das geschmolzene Wismuthoxyd eine grosse auflösende Kraft auf andere Oxyde; es durchdringt aus diesem Grunde so leicht wie das Bleioxyd die irdenen Schmelzgefässe. Mit Kieselerde schmilzt es zu einem farblosen Glase. Man erhält das Wismuthoxyd durch Verbrennen des Wismuths in der Glühhitze oder durch vorsichtiges Glühen von basisch salpetersaurem Wismuth. Als weisses Wismuthhydroxyd $(BiO.OH)_2)$ oder (H_2BiO_3) erhält man es aus der Lösung der Wismuthsalze, durch Fällen mit ätzenden Alkalien, die dasselbe im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht lösen.

Wismuthsuperoxyd. Das Wismuthsuperoxyd Bi_2O_4 ist ein dunkelbraunes Pulver, das sich im Allgemeinen in der Hitze und mit Säuren behandelt, wie das Bleisuperoxyd verhält, mit schwefliger Säure zusammengebracht aber nicht, wie das genannte Superoxyd, zu Oxyd desoxydirt wird. Man erhält es durch Kochen einer Lösung von fein zerriebenem Wismuthoxyd mit unterchlorigsaurem Natrium. (Neuere Untersuchungen haben allerdings die Existenz des Wismuthsuperoxydes in Frage gestellt.)

Wismuthsäure. Die Wismuthsäure Bi_2O_5 erhält man als Hydroxyd BiO_3H als röthlichbraunes Pulver, wenn man in eine concentrirte siedende Kalilösung, in der sich frisch bereitetes Wismuthhydroxyd suspendirt befindet, Chlorgas leitet. Der entstandene rothe Niederschlag enthält ausser der Wismuthsäure etwas wismuthsaures Kalium und Wismuthoxyd; von beiden letzteren Körpern befreit man die Säure durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure. Rein erhält man sie durch Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Wismuth mit überschüssiger Cyankaliumlösung, wobei sie als braunes Pulver sich ausscheidet. Sie geht mit dem Wismuthoxyd mehrere Verbindungen ein. Durch Glühen geht die Wismuthsäure unter Sauerstoffabgabe in Wismuthoxyd über.

Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Chlor. Das Schwefelwismuth Bi_2S_3 findet sich in der Natur als Wismuthglanz (isomorph mit dem Antimonglanz). Künstlich erhält man diese Verbindung krystallinisch durch Zusammenschmelzen von Wismuth mit Schwefel. Es bildet dann eine blättrige, bleigraue Masse. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällen eines Wismuthoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon. Das Schwefelwismuth verhält sich als Sulfo-

säure, und bildet mit Schwefelkupfer und Schwefelblei das Mineral Nadelerz $3\,Cu_2S, Bi_2S_3 + 2(3PbS, Bi_2S_3)$. Eine niedrigere Schwefelungstufe von der Zusammensetzung BiS_2 soll man auf nassem Wege erhalten, indem man eine alkalische Lösung von weinsaurem Wismuth und Zinnchlorür mit Schwefelwasserstoff fällt; es erscheint als schwarzer Niederschlag, der beim Behandeln mit Salzsäure in Wismuth und Wismuthchlorid sich zersetzt.

Chlorwismuth. Das Chlorwismuth oder Wismuthchlorid $BiCl_3$ bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, aber nicht krystallinische Masse, die beim Erhitzen schmilzt und bei stärkerem Erhitzen destillirt werden kann. Diese Verbindung zieht an der Luft Feuchtigkeit an, und giebt eine krystallinische Verbindung, die aus einem Molekül Chlorwismuth und zwei Molekülen Wasser besteht. Man stellt das Chlorwismuth direct durch Verbrennen von Wismuth in Chlorgas oder durch Destillation von Quecksilberchlorid mit Wismuth dar.

Jodwismuth. Das Jodwismuth BiJ_3 wird durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelwismuth mit Jod ($Bi_2S_3 + 3\,J = BiJ_3 + 3\,S$) oder durch Fällen der Lösung eines Wismuthsalzes mit Jodkalium erhalten. Es ist von schwarzbrauner Farbe, löst sich in Jodkalium zu einer goldgelben Flüssigkeit und wird durch grössere Mengen Wasser in Wismuthoxyjodid $BiOJ$ und freie Jodwasserstoffsäure zerlegt.

Wismuthoxydsalze. Die Verbindungen des Wismuthoxydes mit Säuren oder die Wismuthoxydsalze sind, wenn die Säure farblos war, ohne Farbe; die Lösungen der neutralen Salze werden durch Dissociation durch vieles Wasser in sich ausscheidendes basisches und aufgelöst bleibendes saures Salz zerlegt. Die Lösungen werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien weiss gefällt, der Niederschlag ist aber in überschüssigem ätzendem Alkali nicht löslich (Unterschied vom Bleihydroxyd). Der durch Wasser entstandene weisse Niederschlag löst sich in zugesetzter Weinsäure nicht (Unterschied vom Antimonoxyd). Durch Schwefelsäure entsteht kein, durch chromsaures Kalium ein gelber Niederschlag von chromsaurem Wismuth. Schwefelwasserstoff und Schwefelammon fällen schwarzes Schwefelwismuth, das in überschüssigem Schwefelammon sich nicht löst. Jodkalium giebt einen schwarzbraunen Niederschlag, der durch Wasser roth wird. Zink fällt aus der Wismuthoxydlösung das Wismuth als schwammiges Metall. Von den Wismuthoxydsalzen ist das wichtigste das salpetersaure Wismuth.

Salpetersaures Wismuthoxyd. Das neutrale salpetersaure Wismuth $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ krystallisirt in farblosen, 6 oder 8seitigen, gedrückten Säulen oder Nadeln, welche an der Luft verwittern, schon bei 27⁰ Säure abgeben und beim Erhitzen in Stickstoffoxyd, Sauerstoff und zurückbleibendes Wismuthoxyd zerfallen. Man erhält dieses Salz einfach durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung zum Krystallisiren. Wenn man dieses Salz in

Basisch salpetersaures Wismuth. einer geringen Menge Wasser löst und diese Lösung unter Umrühren in 24 Theile heisses destillirtes Wasser giesst, so scheidet sich durch Dissociation basisch salpetersaures Wismuth (*Bismuthum subnitricum, Magisterium Bismuthi*) in schneeweissen, krystallinischen Schuppen aus, welche die Formel $(BiO)NO_3 + H_2O$ haben. Dieser Niederschlag wird durch heisses Wasser in ein noch mehr basisches Salz zersetzt. An dem Lichte schwärzt er sich. Diese Verbindung wird in der Medicin und als weisse Schminke (*Blanc de fard*) angewendet.

Reagentien auf Wismuth. Ausser den bei den Wismuthsalzen angegebenen Reagentien kann man das Wismuth in seinen Verbindungen dadurch nachweisen, dass dieselben auf der Kohle mit Soda erhitzt, einen röthlich gelben Beschlag geben, der nach dem Erkalten gelb wird. Die Fällbarkeit concentrirter Wismuthoxydlösungen, namentlich des Chlorwismuths durch Wasser, giebt ebenfalls ein sehr gutes Erkennungsmittel ab.

Sechste Gruppe.

Quecksilber (Hg.)

(Atomgewicht = 200; spec. Gewicht = 13,5.)

Quecksilber. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Quecksilber gehört zu den sparsam vorkommenden Metallen. Es findet sich theils gediegen in Tröpfchen, in das die Quecksilbererze begleitende Gestein eingesprengt (Jungfernquecksilber), theils mit Schwefel verbunden als Zinnober, in dem Quecksilbererz als paraffinhaltiger und bituminöser Mergel, der von Zinnober durchdrungen ist. Sehr selten kommt das Quecksilber vor als Quecksilberhornerz (Hg_2Cl_2) und Silberamalgam (AgHg und Arquerit $Hg_{12}\left\{\begin{matrix}Au_5\\Ag_{10}\end{matrix}\right\}$. — Das Quecksilber ist unter allen

Metallen das einzige, schon bei der gewöhnlichen Temperatur flüssige; es ist von silberweisser Farbe und starkem Metallglanz. Es ist ein guter Wärmeleiter und dehnt sich fast bis zu seinem Siedepunkte gleichförmig aus, daher seine Benutzung zu Thermometern. Bei 360° verwandelt es sich in farblose Dämpfe und destillirt über. Das specifische Gewicht des Quecksilberdampfes ist 6,9. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft Quecksilber; man braucht nur in einem verschlossenen gläsernen Gefässe, auf dessen Boden sich etwas Quecksilber befindet, ein Goldblättchen aufzuhängen; nach einiger Zeit wird das Goldblättchen weiss werden, indem sich ein Amalgam von Gold bildet. Bei — 40° wird das Quecksilber fest und hämmerbar; es kann beim Erstarren in regulären Oktaëdern erhalten werden. Das feste Quecksilber hat ein spec. Gewicht von 14,39, einen bleiähnlichen Klang und bringt auf der Haut dieselbe schmerzhafte Empfindung hervor, die ein heisses Eisen verursacht. Vom Erstarrungspunkte bis zum Siedepunkte des Wassers dehnt sich das Quecksilber gleichmässig aus und zwar für jeden Centesimalgrad um $^1/_{5550}$ seines Volumens; daher ist es besonders geeignet zur Herstellung von Thermometern. Das Quecksilber zersetzt das Wasser bei keiner Temperatur; bei längerem Aufbewahren an der Luft trübt sich seine Oberfläche und bedeckt sich mit einem grauen Häutchen; bei höherer Temperatur absorbirt das Quecksilber Sauerstoff und verwandelt sich in rothes Quecksilberoxyd. Durch anhaltendes Reiben mit Zucker, Fett, Terpentin u. s. w. wird das Quecksilber so fein zertheilt (getödtet), dass es als schwarzgraues Pulver erscheint. In diesem durch Fett und Harze fein zertheilten Zustande bildet es die Quecksilbersalbe (*Unguentum hydrargyri cinereum*) und das Quecksilberpflaster (*Emplastrum hydrargyri*). Schwefel, Chlor, Brom, Jod und Phosphor verbinden sich direct mit dem Quecksilber und bilden zum Theil sehr wichtige, interessante Verbindungen. Mit den meisten Metallen verbunden bildet es die Amalgame. Salpetersäure ist die einzige Säure, welche Quecksilber in der Kälte angreift. Concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Quecksilber nur in der Siedehitze; es entweicht schweflige Säure und schwefelsaures Quecksilber bleibt zurück. Salzsäure wirkt weder in der Kälte, noch in der Wärme ein.

Gewinnung des Quecksilbers. Das natürlich vorkommende Schwefelquecksilber oder der Zinnober ist das wichtigste Quecksilbererz. Um daraus das Quecksilber zu gewinnen, wird das gepulverte Erz mit gelöschtem Kalk gemengt und aus gusseisernen Retorten destillirt,

deren Hals in mit Wasser angefüllte Gefässe taucht. Es geht Quecksilber über, während Schwefelcalcium und schwefelsaures Calcium zurückbleiben ($4 HgS + 4 CaO = 4 Hg + 3 CaS + CaSO_4$). Anstatt des gelöschten Kalkes kann man auch Eisenfeile anwenden. Ferner kann man das Schwefelquecksilber rösten und die Dämpfe in Verdichtungskammern auffangen, in welchen sich das Quecksilber verdichtet, während die zu gleicher Zeit durch Verbrennung entstandene schweflige Säure gasförmig bleibt ($HgS + 2 O = SO_2 + Hg$). Chemisch rein erhält man das Quecksilber durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, oder von einem Gemenge von 2 Th. reinem Zinnober mit 1 Th. Eisenfeile.

Anwendung des Quecksilbers. Man wendet das Quecksilber in der Chemie häufig in der pneumatischen Wanne zum Auffangen solcher Gase an, die vom Wasser absorbirt werden. Man benutzt es zur Fabrikation von Barometern, Thermometern, zur Spiegelbelegung, zur Feuervergoldung, zur Darstellung der Quecksilberpräparate (Zinnober, Knallquecksilber, salpetersaurem Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorür und chlorid), sowie besonders zum Ausbringen des Goldes und des Silbers (Amalgamation, Verquickung). Für die Naturwissenschaft ist das Quecksilber ganz unentbehrlich. Ohne dasselbe würde die Gasometrie noch wenig ausgebildet und die Wärmelehre, sowie die Lehre vom Luftdruck noch auf einer niedrigen Stufe sich befinden.

Oxydationsstufen des Quecksilbers. Das Quecksilber verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Quecksilberoxydul Hg_2O und zu Quecksilberoxyd HgO.

Quecksilberoxydul. Das Quecksilberoxydul Hg_2O erscheint als schwarzes Pulver, das ein spec. Gewicht von 10,69 hat, am Lichte und beim Erhitzen bis auf 100° sich in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzt. Man stellt es dar, indem man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt, den Niederschlag auswäscht und dann vorsichtig trocknet; wendet man anstatt des Kalis Ammoniak an, so entsteht ebenfalls ein schwarzer Niederschlag, der sich aber von dem durch Kali erzeugten, durch seine Zusammensetzung unterscheidet; er hat die Formel $(Hg_2NH_2)NO_3$ und ist unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* oder *Hydrargyrum oxydulatum nigrum* bekannt.

Quecksilberoxyd. Das Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum rubrum* oder *Mercurius praecipitatus ruber*) ist je nach der Art und Weise der Darstellung ein mehr oder minder lebhaft ziegelrothes Pulver, das gewöhnlich aus kleinen Krystallschuppen besteht. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Sauerstoff und metallisches Queck-

silber. In Wasser ist es in sehr geringer Menge löslich; durch Sieden mit Quecksilberoxyd erlangt das Wasser die Eigenschaft, Veilchensyrup grün zu färben. Die Nichtmetalle zersetzen das Quecksilberoxyd ausserordentlich leicht. Es hat ein spec. Gewicht von 11,074. Beim Erhitzen wird es vorübergehend schwarz. Durch eine siedende Zuckerlösung und durch viele organische Substanzen wird das Quecksilberoxyd zu Oxydul reducirt. Man stellte früher das Quecksilberoxyd dar, indem man Quecksilber in einem leicht bedeckten Kolben längere Zeit bei einer dem Siedepunkte nahe kommenden Temperatur erhielt; jetzt erhält man es durch mässiges Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd- oder oxydul, oder durch Erhitzen eines Gemenges von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit metallischem Quecksilber. Wenn man die Lösung eines Oxydsalzes mit Aetzkali fällt, so erhält man das Oxyd als gelben Niederschlag, der als eine mit dem rothen Oxyde isomere Verbindung zu betrachten ist. Mit dem Ammoniak verbindet sich das Quecksilberoxyd zu eigenthümlichen Verbindungen.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel, Chlor und Jod.

Unter den Verbindungen des Quecksilbers mit den Metalloïden sind zu erwähnen das Quecksilbersulfuret Hg_2S, das Quecksilbersulfid HgS, das Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2, das Quecksilberchlorid $HgCl_2$, das Quecksilberjodür Hg_2J_2 und das Quecksilberjodid HgJ_2.

Quecksilbersulfuret.

Das Quecksilbersulfuret Hg_2S ist noch nicht dargestellt worden. Der schwarze Niederschlag, welchen Quecksilberoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff geben, ist kein Sulfür, sondern ein mechanisches Gemenge von Quecksilbersulfid mit Quecksilber.

Quecksilbersulfid.

Das Quecksilbersulfid, Schwefelquecksilber HgS erscheint entweder amorph schwarz oder krystallisirt roth. Das krystallisirte Quecksilbersulfid findet sich in der Natur als Zinnober in grosser Menge; es erscheint in rothen durchsichtigen, rhomboëdrischen Krystallen. Der künstlich dargestellte Zinnober stellt eine strahlig krystallinische Masse von bräunlich rother Farbe dar, die in fein gemahlenem Zustande den gewöhnlichen Zinnober (Vermillon) bildet. Man erhält den Zinnober durch Sublimation von einer Schwefelverbindung des Quecksilbers, die man aus 1 Th. Schwefel und 6 Th. Quecksilber dargestellt hat. Auf nassem Wege stellt man Zinnober dar, indem man amorphes Quecksilbersulfid mit Schwefelleberlösung längere Zeit in Berührung lässt; das amorphe Sulfid geht dadurch in krystallisirtes

Zinnober.

über. Einen sehr schönen Zinnober erhält man, wenn man frischgefälltes weisses Quecksilberpräcipitat mit Schwefelammon digerirt, das vorher mit Schwefel gesättigt worden ist. Der auf nassem Wege erhaltene Zinnober ist eine Sulfosäure und bildet mit Einfach-Schwefelnatrium in Wasser lösliche und krystallisirbare Verbindungen. Das amorphe schwarze Quecksilbersulfid erhält man durch Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber in den geeigneten Verhältnissen, oder durch Fällen eines Quecksilberoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff. Das unter dem Namen Mineralmohr (*Aethiops*
Aethiops mineralis. *mineralis* oder *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*) bekannte Präparat ist ein inniges Gemenge von amorphem Schwefelquecksilber mit Schwefel; man erhält es durch Zusammenreiben gleicher Gewichtstheile Quecksilber und Schwefel.

Quecksilberchlorür. Das Quecksilberchlorür, Calomel (*Hydrargyrum chloratum mite* oder *Mercurius dulcis*) Hg_2Cl_2 findet sich schon natürlich als Quecksilberhornerz und erscheint, wenn es auf trocknem Wege dargestellt worden ist, als gelblich weisse, glänzende, im Bruche faserig krystallinische Masse, von 7,70 spec. Gewichte, die beim Reiben ein gelblich weisses Pulver giebt. Das auf nassem Wege dargestellte Quecksilberchlorür erscheint als weisses, nicht krystallinisches Pulver. Es ist geschmacklos, verändert sich am Lichte und schwärzt sich, und ist in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslich. Schwefel und Phosphor zersetzen das Calomel bei höherer Temperatur. Chlor löst es unter Verwandelung in Quecksilberchlorid auf. Mit Alkalien behandelt, nimmt es eine schwarze Färbung an, die von ausgeschiedenem Quecksilberoxydul herrührt. — Man stellt das Calomel auf trocknem Wege dar, indem man in einem Mörser 4 Th. Quecksilberchlorid und 3 Th. metallisches Quecksilber mit einander mischt, das Gemenge in einen Glaskolben bringt und bei mässiger Hitze sublimirt ($HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$). Das krystallinische Sublimat wird fein gerieben und mit heissem Wasser ausgewaschen, um jede Spur von möglicherweise vorhandenem Quecksilberchlorid zu entfernen. Eine sehr gute Methode, Calomel in höchst fein zertheilter Gestalt und vollkommen frei von Chlorid zu erhalten, besteht darin, die Dämpfe des Gemenges von Quecksilbersublimat und Quecksilber in einen grossen Kolben zu leiten, in welchen zu gleicher Zeit Wasserdämpfe einströmen. Durch die Wasserdämpfe wird das Calomel fein zertheilt und setzt sich mit dem condensirten Wasser durch eine in dem Kolben befindliche Oeffnung in einem unterstehenden Gefässe ab. — Eine andere Darstellung des Calomels auf

trocknem Wege besteht darin, schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Quecksilber und Kochsalz zu mengen und das Gemenge zu sublimiren, denn:

$$\alpha)\ HgSO_4 + Hg = Hg_2SO_4;$$

$$\beta)\ Hg_2SO_4 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + Na_2SO_4.$$

Auf nassem Wege erhält man das Calomel durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Salzsäure, Kochsalz oder einem andern löslichen Chlormetalle:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + 2NaNO_3.$$

Nach Wöhler leitet man behufs der Darstellung des Calomels durch eine bis 50° gesättigte, noch heisse Lösung von Quecksilberchlorid schwefligsaures Gas bis zur Sättigung und digerirt den Niederschlag noch einige Zeit mit der Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wird das Calomel abfiltrirt und ausgewaschen ($2HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2HCl + H_2SO_4 + Hg_2Cl_2$). — Auch phosphorige Säure scheidet aus dem Quecksilberchlorid Calomel ab; eben so auch Oxalsäure unter Mitwirkung des Lichtes. Das Calomel wird bekanntlich als Arzneimittel angewendet.

Quecksilberchlorid. Das Quecksilberchlorid, Quecksilbersublimat, Sublimat, salzsaures Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum bichloratum corrosivum* oder *Mercurius sublimatus corrosivus*) $HgCl_2$ krystallisirt auf nassem Wege dargestellt in sehr schönen, weissen, vierseitigen Prismen; durch Sublimation erhalten, erscheint es als eine strahlig krystallinische, weisse, durchscheinende Salzmasse von langblättrigem Bruche und 5,13—5,4 spec. Gewichte. Es ist von scharfem, metallischem Geschmacke und lässt sich leichter als das Quecksilberchlorür verflüchtigen. Es schmilzt bei 265° und verflüchtigt sich gegen 300°. Es löst sich in 16 Th. kaltem Wasser, 3 Th. siedendem Wasser, $2^1/_2$ Th. kaltem Alkohol und in 3 Th. kaltem Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich am Lichte bald. Sie reagirt sauer und wird durch zahlreiche organische Körper (Indig, Oxalsäure) unter Mitwirkung des Lichtes oder höherer Temperatur in Quecksilberchlorür und Chlorwasserstoff zerlegt. Durch Phosphor wird es zersetzt; es bildet sich Chlorphosphor und Quecksilber scheidet sich aus. Durch viele Metalle wird das Quecksilberchlorid bei höherer Temperatur ebenfalls zersetzt. Gegen Chloralkalimetalle verhält sich das Quecksilberchlorid als Säure und bildet mit ihnen krystallisirbare Salze, z. B. mit Salmiak das sogenannte Alembrothsalz $HgCl_2, 2NH_4Cl + H_2O$. — Man erhält das Quecksilberchlorid auf nassem Wege durch Auflösen von Quecksilberoxyd in

heisser Salzsäure, Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung oder durch Erhitzen von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Chlormagnesium ($HgO + MgCl_2 = HgCl_2 + MgO$). Man stellt es ferner durch Erhitzen von metallischem Quecksilber in einem Chlorgasstrome dar. Meist erhält man es aber durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Chlornatrium; es bleibt hierbei schwefelsaures Natrium zurück, während Quecksilberchlorid sublimirt: $HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4$.

Das Quecksilberchlorid wird häufig als innerliches und äusserliches Arzneimittel angewendet; es dient ferner zur Darstellung mehrerer Quecksilberpräparate, und wird in der Technik als Mittel zur Herstellung des Fuchsins, als Beizmittel für Haare in der Hutmacherei, sowie als Conservationsmittel für Holz, beim Ausstopfen von Thieren und beim Einbalsamiren derselben angewendet. Bei der Anwendung des Quecksilberchlorids ist die grösste Vorsicht anzuwenden. Es ist eines der stärksten Gifte.

Weisses Präcipitat. Wenn man zu einer Quecksilberchloridlösung Ammoniak setzt, so fällt eine weisse Verbindung zu Boden, die getrocknet als weisses Pulver unter dem Namen w e i s s e s P r ä c i p i t a t, Quecksilberchloramid, Dimercurammoniumchlorid, Mercurius praecipitatus albus (*Hydrargyr. amidato-bichloratum*) ($(HgNH_2)Cl$) in der Medicin Anwendung findet. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Stickstoff, Ammoniak und Quecksilberchlorür.

Quecksilberjodür. Das Q u e c k s i l b e r j o d ü r Hg_2J_2 erscheint als gelbgrünes Pulver, das sich durch schnelles Erhitzen sublimiren lässt, bei langsamem Erhitzen aber in metallisches Quecksilber und Quecksilberjodid zerfällt. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Am Lichte verändert es sich. Durch Jod, Jodwasserstoffsäure und Jodmetalle wird es in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber verwandelt. Man stellt das Quecksilberjodür durch Fällen von überschüssigem salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Jodkalium, oder durch Zusammenreiben von Quecksilberjodid mit Quecksilber, oder durch blosses Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod unter Zusatz von etwas Alkohol dar.

Quecksilberjodid. Das Q u e c k s i l b e r j o d i d oder das r o t h e J o d q u e c k s i l b e r HgJ_2 erscheint durch Sublimation gewonnen, als zinnoberrothes Pulver; aus Lösungen krystallisirt erscheint es in bestimmbaren rothen, dem tetragonalen Systeme angehörenden Krystallen. Beim Erhitzen wird das rothe Quecksilberjodid gelb, schmilzt und verflüchtigt sich. Die Dämpfe haben das hohe spec. Gewicht

von 15,68. Sie setzen sich an den kälteren Theilen des Sublimirgefässes in Gestalt schöner gelber Krystalle an, welche dem rhombischen Systeme angehören. Beim Erkalten gehen die gelben Krystalle in die rothen über, der Uebergang wird durch gelinde Erschütterung oder durch Berührung der gelben Krystalle befördert. Das Quecksilberjodid löst sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, in Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, dasselbe geschieht in Lösungen der Chlor- und Jodalkalimetalle; gegen letztere verhält sich das Quecksilberjodid als Säure. Man stellt das Quecksilberjodid durch Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium oder mit Jodeisen dar. Durch Lösen des erhaltenen rothen Pulvers in einer siedenden Lösung von kalt gesättigter Jodkalium-Jodquecksilberlösung erhält man es beim Erkalten in grossen Krystallen.

Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalze. Das Quecksilberoxydul und das Quecksilberoxyd verbinden sich mit den Säuren zu den Oxydul- und Oxydsalzen, die zum Theil in Wasser löslich sind und durch folgende Reactionen von einander unterschieden werden können. Ammoniak giebt in Oxydullösungen einen grauschwarzen, in Oxydlösungen einen weissen Niederschlag; Kalium- und Natriumhydroxyd mit Oxydul einen schwarzen, mit Oxyd einen gelbrothen; Jodkalium mit Oxydul einen grüngelben, mit Oxyd einen zinnoberrothen; kohlensaure Alkalien mit Oxydul einen weissen, der beim Erhitzen schwarz wird, mit Oxyd einen gelbrothen; Salzsäure mit Oxydul einen weissen (Calomel), mit Oxyd keinen Niederschlag; Schwefelwasserstoff mit Oxydul sogleich einen schwarzen, mit Oxyd einen weissen, gelben oder gelbrothen, der erst durch grössere Mengen Schwefelwasserstoff schwarz wird. Salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid verhalten sich nicht gegen alle Reagentien gleich (wichtig für die Titriranalyse), so werden phosphorsaures Natrium, Harnstoff, zweifach chromsaures Kalium durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, wohl aber durch salpetersaures Quecksilberoxyd. Eisenvitriol fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxyd metallisches Quecksilber, während Quecksilberchlorid dadurch nicht verändert wird.

Unter den Oxydulsalzen ist zu erwähnen das salpetersaure Queckilberoxydul, und unter den Oxydsalzen das salpetersaure und schwefelsaure Quecksilberoxyd.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Das salpetersaure Quecksilberoxydul $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$ krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, trikli-

noëdrischen Säulen, die scharf metallisch, aber nicht ätzend schmecken, auf glühende Kohlen geworfen verpuffen und die Haut roth färben. Dieses Salz löst sich in wenig Wasser; giesst man diese Lösung in eine grössere Menge Wasser, so scheidet sich ein unlösliches basisches Salz von gelber Farbe und wechselnder Zusammensetzung aus, das auf Zusatz von Salpetersäure gelöst wird. Man stellt dieses Salz durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure dar, so dass das Quecksilber im Ueberschusse vorhanden ist; es krystallisirt dann aus der concentrirten Lösung. Dass es mit Ammoniak Hahnemann's lösliches Quecksilber giebt, ist schon oben erwähnt worden.

Salpetersaures Quecksilberoxyd. Wenn man Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure löst und die Lösung bis zur Syrupsconsistenz verdampft, so erhält man Krystalle von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd $Hg(NO_3)_2 + HgO + 2H_2O$. Das neutrale Salz ist in der Mutterlauge enthalten. Das erwähnte Salz wird durch Wasser zersetzt, es scheidet sich ein weisses basisches Salz $Hg(NO_3)_2 + 2HgO + H_2O$ ab; durch Behandeln dieses Salzes mit kochendem Wasser erhält man ein gelbes Salz von der Formel $Hg(NO_3)_2 + 5HgO$ und nach längerem Auswaschen bleibt endlich nur Quecksilberoxyd zurück. Ein Gemenge des weissen Salzes mit dem gelben bildet das früher officinelle *Turpethum nitricum*. Das salpetersaure Quecksilberoxyd findet zur Darstellung von Anilinroth Anwendung.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd. Wenn man Schwefelsäure mit Quecksilber erhitzt und die Flüssigkeit zur Trockne abdampft, so erhält man ein schwerlösliches krystallinisches Salz, das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd $HgSO_4$, das zur Darstellung des Quecksilberchlorids benutzt wird. Durch Uebergiessen mit heissem Wasser erleidet dieses Salz durch Dissociation eine ähnliche Zersetzung wie das vorhergehende, es scheidet sich ein gelbes, basisches Salz (*Turpethum minerale*) $HgSO_4 + 2HgO$ aus, welches nach längere Zeit fortgesetztem Auswaschen nur Quecksilberoxyd hinterlässt.

Reagentien auf Quecksilber. Unabhängig von der Oxydationsstufe, in welcher sich das Quecksilber in Lösungen befindet, kann man dieses Metall, ausser den bei den Oxydul- und Oxydsalzen angegebenen Reagentien nachweisen, dass sich das Quecksilber auf ein in die Lösung gebrachtes blankes Kupferblech metallisch niederschlägt und das Kupfer mit einer Silber ähnlichen Schicht überzieht. In trocknen Substanzen, mögen dieselben das Quecksilber als Sauerstoff- oder als Schwefelverbindung enthalten, weist man dieses Metall dadurch nach, dass man etwas von der trocknen Substanz mit kohlensaurem Natrium

mengt und in einem trocknen Probirglase erhitzt; es bildet sich, wenn Quecksilber vorhanden ist, an den kälteren Theilen der Röhre ein schwarzer Ring, in welchem sich durch die Lupe Quecksilberkügelchen erkennen lassen. Spuren von Quecksilberdampf, die sich an der inneren Wand der Glasröhre verdichtet haben, sind mit blossem Auge und selbst mit der Lupe nicht immer zu erkennen. In einem solchen Falle giesst man einen Tropfen Jodtinctur auf den Boden der Glasröhre; nach einigen Stunden ist das Jod vollständig verdunstet, und es hat sich an allen Stellen, wo sich Quecksilber befand, rothes Quecksilberjodid von intensiver Farbe gebildet.

Silber (Ag).

(Atomgewicht = 108 [1]); spec. Gewicht = 10,5.)

Silber. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Silber findet sich theils gediegen, theils mit Arsenik, Antimon, Tellur, Quecksilber und Gold verbunden, theils als Schwefelmetall mit anderen Sulfureten vereinigt, selten als Oxyd an Säuren gebunden vor. Die vorzüglichsten Silbererze sind der Silberglanz oder das Silberglaserz AgS, der Silberkupferglanz $Cu_2S + AgS$, der Miargyrit $AgS + Sb_2S_3$, der Polybasit $(Cu_2S, AgS)_9, Sb_2S_3$, das Dunkelrothgültigerz $3\,AgS + Sb_2S_3$, das Lichtrothgültigerz $3\,AgS + As_2S_3$, das Sprödglaserz $6\,AgS + Sb_2S_3$, der Xanthokon $(AgS)_3, As_2S_5 + 2\,(Ag_2S)_3, AsS_3$ [2]) und die Fahlerze; letztere sind Doppelsulfosalze, in denen Schwefelantimon und Schwefelarsen (zuweilen auch Schwefelwismuth) die Säure, Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefelzink und Schwefeleisen (mitunter auch Schwefelkobalt und Schwefelnickel) die Basen ausmachen. Ausserdem findet sich das Silber in kleiner Menge im Bleiglanz, den meisten kiesigen Kupfererzen (Kupferkies, Buntkupfererz) und an Chlor gebunden als Silberhornerz.

Das Silber ist ein weisses, glänzendes Metall, das einer ausgezeichneten Politur fähig ist, gedehnt und gestreckt werden kann. Es ist härter als Gold, minder hart aber als Kupfer. Es schmilzt bei

[1]) Nach Wislicenus (1871) ist das Atomgewicht des Silbers = 216, die Formeln des salpetersauren Silbers daher nicht $AgNO_3$ sondern $Ag(NO_3)_2$.

[2]) Der Xanthokon ist von Interesse als einziges Beispiel eines in der Natur vorkommenden Sulfodoppelsalzes mit zwei verschiedenen Sulfosäuren.

916°, im Focus eines Brennspiegels verflüchtigt es sich. In dünnen Schichten, wie es z. B. auf Glas aus seinen Lösungen niedergeschlagen werden kann, lässt das Silber das Licht mit blauer Farbe durchfallen. Es hat zum Sauerstoff wenig Verwandtschaft und bleibt an der Luft oder im Wasser bei jeder Temperatur unverändert; im geschmolzenen Zustande absorbirt es aber Sauerstoff und giebt denselben beim Erkalten wieder von sich (Spratzen des Silbers). Es krystallisirt beim Erkalten zuweilen in Würfeln. Das Silber verbindet sich leicht mit den Metallen. Mit den Metallen bildet es Legirungen, die im Allgemeinen härter als Silber sind. Salpetersäure löst das Silber selbst in der Kälte leicht auf; Schwefelsäure nur bei Anwendung von Wärme. Salzsäure wirkt nur in der Rothglühhitze, obgleich nur schwach auf das Silber ein; es bildet sich Chlorsilber und Wasserstoff entweicht. Zu Schwefel, Phosphor und Jod besitzt das Silber die grösste Verwandtschaft.

Chemisch reines Silber.

Chemisch reines Silber erhält man, indem man Chlorsilber mit Soda zusammenschmilzt, oder mit einem Gemenge von Soda und Colophonium glüht, oder auf nassem Wege, indem man Chlorsilber mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammenbringt ($2\,AgCl + Zn + HCl = ZnCl_2 + Ag_2 + HCl$).

Gewinnung des Silbers.

Man gewinnt das Silber aus silberarmen Erzen entweder

I. Auf nassem Wege
 a) mittelst Quecksilber (die Amalgamation),
 b) mittelst Auflösung und Fällung.
 α) nach Augustins Methode,
 β) nach Ziervogels Methode,
 γ) sonstige Methoden.

II. Auf trocknem Wege
 a) Gewinnung von silberhaltigem Blei,
 b) Abscheidung des Silbers aus dem silberhaltigen Blei,
 α) durch Abtreiben auf dem Treibherde,
 β) durch das Pattinsoniren,
 γ) durch Anwendung von Zink.

Amalgamation.

Die Gewinnung des Silbers mit Hülfe von Quecksilber oder der Amalgamationsprocess lässt sich auf folgende Weisse in der Kürze beschreiben: Die zum Amalgamationsprocess geeigneten Erze müssen, wenn sie gepulvert und gemischt worden sind, im Centner 120—150 Gramm Silber enthalten. Diese Erze werden dann in einem Flammenofen mit 10 Proc. Kochsalz gemengt und geröstet. Der Hauptzweck der Röstung ist, das in den Erzen

enthaltene Schwefelsilber in Chlorsilber zu verwandeln. Dies geht auf folgende Weise vor sich: Die Silbererze, die wesentlich aus Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Schwefelsilber bestehen, verlieren anfangs durch das Rösten das Arsenik, das Antimon, einen Theil des Eisens als Eisenchlorid und den an die genannten Körper gebunden gewesenen Schwefel als schweflige Säure; es bleiben zurück schwefelsaures Kupfer, schwefelsaures Eisen und Schwefelsilber, welches letztere durch die Einwirkung der beiden ersteren zu schwefelsaurem Silber oxydirt wird, während sie selbst zu Oxydsalzen reducirt werden. Durch die Einwirkung des Kochsalzes bildet sich durch Umsetzung Chlorsilber und schwefelsaures Natrium ($Ag_2SO_4 + 2NaCl = 2AgCl + Na_2SO_4$); die übrigen vorhandenen Metalle werden ebenfalls in Chlormetalle verwandelt. Der Rückstand nach dem Rösten wird gepulvert und mit metallischen Eisen und Wasser zusammen in Fässer gebracht, die um ihre Axe gedreht werden. Durch das Eisen werden alle vorhandenen Metalle, also auch das Silber, regulinisch ausgeschieden, während sich das freigewordene Chlor mit dem Eisen zu Eisenchlorür verbindet. Nach beendigter Zersetzung bringt man Quecksilber in die Fässer und lässt dieselben noch längere Zeit rotiren; das Quecksilber verbindet sich mit den ausgeschiedenen Metallen zu Amalgam, das herausgenommen und durch Auspressen in Säcken von dem überflüssigen Quecksilber befreit wird. Das zurückbleibende Amalgam wird in eigenthümlich construirten Oefen (Glockenöfen) erhitzt, wodurch das Quecksilber entweicht, während das Silber mit anderen Metallen in Gestalt einer moosähnlichen Masse als Tellersilber zurückbleibt.

Gewinnung des Silbers mittelst Auflösung und Fällung.

Die von Augustin herrührende Methode, Silber mittelst Kochsalz zu gewinnen, gründet sich auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in einer concentrirten siedenden Kochsalzlösung. Nach dieser Methode werden die Erze mit Kochsalz geröstet, das entstandene Chlorsilber mit einer heissen Kochsalzlösung aufgelöst, und das Silber aus dieser Lösung mit metallischem Kupfer gefällt ($2AgCl, NaCl + Cu = CuCl_2 + 2NaCl + Ag_2$). Eine andere von Ziervogel in Mansfeld eingeführte Methode der Silbergewinnung aus dem silberhaltigen Kupferschiefer besteht darin, die Sulfurete des Kupfers und Silbers durch Rösten in schwefelsaure Salze zu verwandeln, durch starkes Erhitzen den grössten Theil des schwefelsauren Kupfers zu zersetzen, und aus der zurückbleibenden Masse durch heisses Wasser das schwefelsaure Silber auszuziehen, aus

welchem das Silber durch metallisches Kupfer gefällt wird. — Ausserdem hat man die Löslichkeit des durch Rösten der Silbererze mit Kochsalz entstandenen Chlorsilbers in Ammoniak und in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zur Silbergewinnung zu benutzen gesucht.

Gewinnung von silberhaltigem Blei. Das Ausziehen des Silbers mittelst Blei findet nur bei Erzen, die gediegenes Silber und zwar mindestens 50 Gramm desselben im Centner enthalten, auf die Weise statt, dass man die gepochten und von der Gangart durch Schlämmen so viel als möglich getrennten Erze mit der gleichen Menge Blei zusammenschmilzt (Eintränkungsarbeit), wobei das Silber und etwa vorhandenes Gold vom Blei aufgenommen werden und die Legirung bilden, die man Werkblei nennt. Aber auch bei vorhandenem Schwefelsilber lässt sich das Blei anwenden, da ersteres durch das Blei unter Bildung von Schwefelblei und metallischem Silber zersetzt wird. Dass alles aus dem Bleiglanze dargestellte Blei silberhaltig ist und entsilbert wird, wurde bereits Seite 337 angeführt.

Aus diesem Werkblei wie aus dem Tellersilber, erhält man das reine Silber durch Abtreiben. Dies geschieht, indem man das Werkblei auf dem Treibherde (einem porösen Herd, der aus festgestampfter, ausgelaugter Holzasche und Knochenasche besteht, in dessen Mitte sich eine Vertiefung zum Ansammeln des Silbers befindet), schmilzt; dieser Treibherd wird von der Flamme eines nebenstehenden Ofens bespielt. Die Metalle werden so lange erhitzt, bis durch die hinzugeführte Luft alles Blei in Oxyd verwandelt und geschmolzen worden ist. Im geschmolzenen Zustande löst die Glätte alle fremden Metalle auf und fliesst theils durch eine an der Seite angebrachte Rinne, die sogenannte Glättgasse ab, wird aber auch zum Theil von dem porösen Herde absorbirt. Die zuerst abfliessende Glätte enthält vorzugsweise die fremden Metalle und wird als Abstrich, Unart, besonders aufbewahrt. Das auf dem Herde zurückbleibende Blei wird bei verstärktem Feuer so lange abgetrieben, bis es zuerst in Regenbogenfarben spielt und dann eine Zeit lang mit weissem Lichte leuchtet, oder wie man sich ausdrückt, den Silberblick zeigt. Man nennt dieses Silber Blicksilber. Die Trennung des Bleies vom Silber durch das Abtreiben gründet sich darauf, dass geschmolzenes Silber beim Zutritt der Luft sich nicht oxydirt, das Blei hingegen sehr leicht oxydirt wird und ein schmelzbares Oxyd bildet. Das in neuerer Zeit die Entsilberung des Bleies häufiger nach dem von Pattinson angegebenen Verfahren (Pattinsoniren) oder

mittelst Zink vorgenommen wird, ist schon Seite 337 angegeben worden.

Legirungen des Silbers mit Kupfer. Unter den Legirungen des Silbers ist die mit Kupfer die wichtigste. Diese Legirungen sind härter und klingender als reines Silber. Man fertigte diese Legirung früher in Deutschland nach Loth und Grän. Eine feine Mark = 16 Loth Feinsilber. Eine rauhe oder beschickte Mark ist hingegen eine, die Kupfer und Silber in verschiedenen Verhältnissen enthält; 12löthig heisst z. B. Silber, das in der Mark auf 4 Loth Kupfer 12 Loth Silber enthält. In neuerer Zeit bezeichnet man das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ und deutet den Feingehalt der Legirungen durch Tausendtheile an.

Die Legirung zu den Silbermünzen (Vereinsmünzen) in Deutschland und Oesterreich besteht aus 900 Silber und 100 Kupfer. 1 Pfd. ($^1/_2$ Kilogramm) Feinsilber wird ausgeprägt

1) nach dem 30 Thalerfuss zu 30 Thaler:
2) nach dem süddeutschen Münzfusse zu $52^1/_2$ Gulden;
3) nach dem österreichischen Münzfusse zu 45 Gulden ö. W.

Die Silberscheidemünze wird ausgeprägt zu $34^1/_2$ Thaler, $60^3/_8$ Gulden s. W und $51^3/_4$ Gulden ö. W. Die Legirung der Silberarbeiter

hält in Bayern und Oesterreich	0,812
„ Preussen und Sachsen	0,750
„ England	0,925
„ Frankreich	0,800 — 0,925.

Silberprobirstein. Um den Feingehalt der Silberlegirungen kennen zu lernen, wendet man die Probe auf trocknem Wege, die Kupellation, oder die Probe auf nassem Wege, die Titrirmethode an. Die Kupellation ist nichts weiter als der Process des Abtreibens im Kleinen. Eine kleine Menge der Legirung wird in einem kleinen, aus Knochenerde gefertigten Näpfchen, Kapelle genannt, in einem Muffelofen mit Blei zusammengeschmolzen; das entstandene Bleioxyd zieht sich mit dem Kupfer in die Kapelle, während das Silber zurückbleibt und seinem Gewichte nach bestimmt oder in Bezug auf seinen Feingehalt darnach beurtheilt wird, dass man auf einen Probirstein mit dem zu probirenden Silber einen Strich macht und daneben einen anderen mit einer Probirnadel, die aus einer genau angefertigten Legirung von Silber und Kupfer in Lothen besteht. Aus der Gleichheit der Farbe beider Striche schliesst man dann auf den Feingehalt der Legirung.

Die Probe auf nassem Wege oder die von Gay-Lussac herrührende maassanalytische Silberprobe beruht auf der Eigenschaft des Kochsalzes, das Silber aus seiner Lösung in Salpetersäure als

Chlorsilber niederzuschlagen. Da man weiss, dass 5,407 Grammen Kochsalz genau 1 Grammen Silber aus seiner Lösung fällen, so kann man, bei Anwendung der üblichen Titrirapparate aus der zur vollständigen Ausfällung erforderlichen Menge einer titrirten Kochsalzlösung einen Schluss auf den Feingehalt des aufgelösten Silbers ziehen. Enthält die normale Kochsalzlösung 5,407 Grm. Kochsalz im Liter, so entspricht 1 Kubikcentimeter desselben 0,001 Grm. Silber. Die Titrirmethode ist so genau, dass der Gehalt bis auf $^1/_{2000}$ genau angegeben wird.

Sauerstoffverbindungen des Silbers.

Das Silber verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Silberoxydul Ag_4O, Silberoxyd Ag_2O und zu Silbersuperoxyd Ag_2O_2.

Silberoxydul.

Das Silberoxydul Ag_4O hinterbleibt als schwarzes Pulver bei der Zersetzung des wolframsauren oder molybdänsauren Silbers durch Kali- oder Natronlauge. In seiner Verbindung mit gewissen Säuren, namentlich mit Citronensäure wird es erhalten, indem man über erhitztes citronensaures Silber Wasserstoffgas leitet; beim Erhitzen von arsenigsaurem Silber mit Kalilauge oder beim Digeriren von Kupferoxydul mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd soll es gleichfalls neben metallischem Silber sich bilden. Das Oxydul zerfällt leicht in Metall und Oxyd.

Silberoxyd.

Das Silberoxyd Ag_2O ist ein dunkelgrünbraunes Pulver, das nur wenig beständig ist und schon bis etwas über 100^0 erhitzt, oder im Sonnenlichte in Metall und Sauerstoff zerfällt. Es löst sich, wie das Bleioxyd etwas in Wasser und ertheilt demselben alkalische Reaction. Das Silberoxyd absorbirt weder in der Wärme noch in der Kälte Sauerstoff; es wird von den meisten Metalloïden, auch vom Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Man erhält das Silberoxyd durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit Kaliumhydroxyd; es entsteht ein graubrauner Niederschlag von Silberhydroxyd $AgOH$, der vorsichtig getrocknet wird. Das Silberoxyd verbindet sich mit dem Ammoniak und bildet das Silberoxyd-Ammoniak

Knallsilber.

$(Ag_2O + 2NH_3)$ eine unter dem Namen Knallsilber bekannte Verbindung. Man erhält diesen Körper als schwarzes Pulver, wenn man salpetersaures Silber in Ammoniak löst und zu der Lösung Kaliumhydroxyd setzt; es bleibt salpetersaures Kalium in Lösung, während Silberoxyd-Ammoniak sich ausscheidet. Diese Verbindung explodirt beim geringsten Druck oder bei Erhitzung selbst unter Wasser mit der grössten Heftigkeit. Sie ist ein äusserst gefährlicher Körper.

Silbersuperoxyd. Das Silbersuperoxyd Ag_2O_2 erscheint in Gestalt langer, metallglänzender Nadeln, die ihren Sauerstoff sehr leicht, und bisweilen selbst unter Explosion verlieren. Man erhält es durch Elektrolyse einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber; es scheidet sich am positiven Pole aus. Durch Oxydation von metallischem Silber mittelst Ozon erhält man es als schwarzes Pulver.

Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod. Die Verbindung des Silbers mit dem Schwefel oder das Silbersulfuret Ag_2S findet sich häufig in der Natur als Silberglanz und in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen. Es ist von grauer Farbe, metallglänzend, krystallisirt in Würfeln, schmilzt leicht und absorbirt bei höherer Temperatur mit Leichtigkeit Sauerstoff. Durch Eisen wird es reducirt. Das Schwefelsilber ist eine starke Sulfobase. Man erhält es durch directes Zusammenschmelzen von Schwefel mit Silber oder durch Fällen einer Silbersalzlösung mittelst Schwefelwasserstoff.

Chlorsilber. Das Chlorsilber $AgCl$ kommt in der Natur als Silberhornerz vor. Auf nassem Wege dargestellt erscheint es in weissen Flocken, die beim Erhitzen leicht zu einer Flüssigkeit schmelzen. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer grauen, halbdurchscheinenden Masse, die sich wie Horn mit dem Messer schneiden lässt (Hornsilber). Im frisch gefällten Zustande wird es am Lichte violett gefärbt; diese Färbung rührt anfangs von der Bildung einer niedrigeren Chlorverbindung des Silbers und später von der Ausscheidung von metallischem Silber her. Im Wasser ist es vollständig unlöslich; es löst sich aber leicht in Ammoniak und unterschwefligsauren Alkalien, ebenso auch in Chloralkalien und concentrirter Salzsäure. Man stellt das Chlorsilber durch Fällen eines Silbersalzes mit Salzsäure oder der Lösung von Chlornatrium dar, der weisse käsige Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und vor dem Lichte geschützt, getrocknet. — Man benutzt das Chlorsilber zur Darstellung von reinem Silber und zur Versilberung auf kaltem Wege, indem man ein Gemenge von 1 Th. Chlorsilber, 2 Th. kohlensaurem Kalium, $^2/_3$ Kreide und 1 Th. Kochsalz vermittelst eines befeuchteten Korkes auf den zu versilbernden Gegenstand reibt.

Brom- und Jodsilber. Das Brom- und das Jodsilber $AgBr$ und AgJ werden beide durch Fällen von Silberlösungen mittelst Brom- und Jodkalium erhalten; sie ähneln dem Chlorsilber; das Bromsilber ist von gelblicher Farbe und in Ammoniak schwerer löslich als das Chlorsilber; das Jodsilber ist grünlich, schwärzt sich am Lichte nur

langsam und ist in Ammoniak fast unlöslich. Die Eigenschaft des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, durch die Einwirkung des Sonnenlichtes und gewisser Arten künstlichen Lichtes (z. B. Magnesiumlicht) derart verändert zu werden, dass es sich in Natriumhyposulfid nicht mehr löst, findet in der Photographie bekanntlich die ausgedehnteste Anwendung.

Silbersalze. Die Verbindungen des Silberoxydes mit den Säuren oder die Silbersalze sind zum Theil in Wasser und ohne Zersetzung löslich; sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt war; mit Kalium- und Natriumhydroxyd geben sie einen graubraunen Niederschlag mit Ammoniak bleiben sie unverändert, mit kohlensauren Alkalien entsteht ein weisser Niederschlag (kohlensaures Silber), der sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak löst; mit chromsaurem Kalium geben sie einen purpurrothen Niederschlag, mit phosphorsauren und arsenigsauren Alkalien einen gelben und mit arsensauren Alkalien einen rothbraunen Niederschlag; mit Schwefelwasserstoff und mit Ammoniumhydrosulfid einen schwarzen Niederschlag. Jodkalium fällt gelbes Jodsilber, das in Ammoniak fast unlöslich ist. Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen weisses Chlorsilber, das im Lichte violett wird, Blausäure fällt weisses Cyansilber. Zink, Eisen, Kupfer, Eisenoxydulsalze, Zinnchlorür, schweflige Säure und zahlreiche organische Verbindungen, z. B. ammoniakalische Lösungen von Milchzucker, Traubenzucker, Weinsäure, Kupferoxydul, gewisse ätherische Oele, ferner Pyrogallussäure Oxyphensäure etc. fällen metallisches Silber. Wasserstoffsuperoxyd scheidet aus neutralen Silberlösungen ebenfalls das Silber als Metall ab und zwar unter Entweichen von Sauerstoffgas. Die wichtigsten Silberoxydsalze sind das salpetersaure und das schwefelsaure Silber.

Salpetersaures Silber. Das salpetersaure Silber oder der Silbersalpeter $AgNO_3$ krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen rhombischen Tafeln von 4,3 spec. Gewicht, die am Lichte durch Reduction des Silbers geschwärzt werden; die Lösung ist von herbem, metallischem Geschmacke. Bei gelinder Hitze geschmolzen und in Form von Stengelchen gegossen, bildet dieses Salz den Höllenstein (*Lapis infernalis*), farblose, dünne Cylinder, mit strahligem Bruche. Die Lösung des salpetersauren Silberoxydes hat die Eigenschaft, organische Substanzen schwarz zu färben und die Fäulniss derselben zu verhindern. Wegen der ersteren Eigenschaft benutzt man die Lösung zum Schwarzfärben der Haare und zum Zeichnen der Wäsche; letzteres geschieht, indem man die

Zeuge, die vorher mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium getränkt und getrocknet worden sind, mit salpetersaurer Silberlösung beschreibt, das entstehende kohlensaure Silber fällt zwischen den Fasern des Zeuges nieder, wird durch das Licht zerlegt und giebt eine Zeichnung, die nur mit dem Zeuge selbst verschwinden kann. Das salpetersaure Silber wird in der Chirurgie als Aetzmittel und in der Photographie zur Hervorbringung einer gegen das Licht empfindlichen Schicht von Jod- oder Bromsilber angewendet.

Schwefelsaures Silber. Das schwefelsaure Silber Ag_2SO_4 durch Auflösen des Silbers in siedender concentrirter Schwefelsäure oder durch Zersetzen von salpetersaurem Silber mittelst schwefelsauren Kaliums erhalten, krystallisirt in kleinen, glänzenden, rhombischen, wasserfreien Krystallen und ist in Wasser schwer löslich. Auf seiner Bildung beruht die Scheidung des Silbers vom Golde durch die Affinirung.

Reagentien auf Silber. Wie Silber in Lösungen nachgewiesen werden kann, ist schon bei den Silberoxydsalzen angeführt worden. In Legirungen erkennt man die Gegenwart des Silbers, indem man einen kleinen Theil derselben mit Salpetersäure behandelt, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt; der entstehende weisse Niederschlag ist in Salpetersäure nicht, wohl aber in Ammoniak löslich, und schwärzt sich am Licht. (Der unter ähnlichen Verhältnissen sich bildende Chlorthalliumniederschlag ist in Ammoniak unlöslich.)

Das Platin und die dasselbe begleitenden Metalle.

Platin (Pt).

(Atomgewicht = 197,4; spec. Gewicht = 21,5).

Platin. Vorkommen desselben. Das Platin findet sich in Peru, Brasilien, Columbien, auf Borneo und am Ural. Es findet sich als Gediegen Platin in stahlgrauen rundlichen Massen, oder eckigen, platten und runden Körnern von 16,0 — 18,0 spec. Gewicht. Das gediegene Platin (Platinerz) enthält ausserdem Eisen, Gold, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, ferner gewöhnlich noch Körner von Chromeisen, Osmium-Iridium, Titaneisen, Spinell, Zirkon und Quarz. Die genannten fünf Metalle sind stete Begleiter des Platins; man nennt

dieselben auch Platinmetalle. Im Durchschnitt beträgt der Platingehalt bei Platinerzen aus

Columbien	76,8 —86,20 %
Californien	76,5 —85,50 „
Oregon	50,45 „
Australien	59,80—61,40 „
Sibirien	73,5 —78,9 „
Borneo	57,7 — 70,2 „

Behandlung der Platinerze.

Um aus den Platinerzen das Platin und die übrigen Platinmetalle auszuscheiden, behandelt man dieselben nach dem älteren Verfahren mit kaltem Königswasser so lange, als sich noch etwas löst; man entfernt dadurch das Eisen und das Gold. Darauf kocht man den Rückstand, aus Palladium, Platin, Rhodium, Osmium, Iridium und Ruthenium bestehend, mit Königswasser, dadurch lösen sich die drei ersten der genannten Metalle und es bleibt eine Legirung von Osmium-Iridium zurück, welche auch das Ruthenium enthält. Die das Palladium, Platin und Rhodium enthaltende Lösung sättigt man zur Abstumpfung der freien Säure mit kohlensaurem Natrium und fügt dann Cyanquecksilber ($HgCy_2$) hinzu; dadurch wird das Palladium als Cyanpalladium gefällt; dieses wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht; es entweicht Cyan und das Palladium bleibt in porösem Zustande als Metall zurück. Zu der vom Cyanpalladium abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Salmiak, wodurch das Platin als Platinsalmiak ($PtCl_4$, $2\,NH_4Cl$) gefällt wird. Aus dem Platinsalmiak wird durch Glühen das metallische Platin als schwammige Masse, als Platinschwamm, erhalten. Enthält die vom Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit noch Rhodinm und Quecksilber, von überschüssig zugesetztem Cyanquecksilber herrührend, so schlägt man beide Metalle mittelst Zink nieder, behandelt das entstandene schwarze Pulver mit Salpetersäure, welche das Quecksilber löst, und den Rückstand mit Königswasser; verdampft die Lösung unter Zusatz von Kochsalz und behandelt den Rückstand mit siedendem Alkohol. Die in Alkohol nicht lösliche Substanz ist Chlornatrium-Rhodiumchlorid (Rh_2Cl_6, $6\,NaCl$); durch Glühen dieser Verbindung und Ausziehen der geglühten Masse mit Wasser erhält man das Rhodium rein. Die in Königswasser nicht löslichen Platinmetalle (Osmium, Iridium, Ruthenium) werden mit einem Gemenge von Kaliumhydroxyd und chlorsaurem Kalium zusammengeschmolzen und die geschmolzene Masse mit Salpetersäure aus einer Retorte destillirt, es geht Osmiumsäure über, die mit Ammoniak gesättigt wird. Die

Lösung wird mit Salzsäure verdampft und der Rückstand mit Salmiak geglüht. Das Osmium bleibt als bläulichgraue, metallglänzende, poröse Masse zurück. Aus der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit, in welcher sich noch ungelöstes Iridiumoxyd befindet, wird das aufgelöste Iridium durch kohlensaures Natrium gefällt und in der Hitze mittelst Wasserstoff reducirt. Um das Ruthenium zu gewinnen, wird der aus Osmium, Ruthenium und Iridium bestehende Rückstand mit Chlor behandelt und aus der wässerigen Lösung desselben das Osmium und Ruthenium mittelst Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird mit Salpetersäure destillirt, es geht Osmiumsäure über und Rutheniumoxyd bleibt zurück; letzteres wird mit Salpeter zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und mit Salpetersäure das Ruthenium als Sesquioxydul gefällt, das mittelst Wasserstoff reducirt wird.

Neues Verfahren der Platingewinnung nach Deville und Debray.

Das neue und fast allein noch angewendete Verfahren der Platingewinnung[1] nach H. Deville und H. Debray beruht darauf, dass das Blei alle Metalle des Platinerzes auflöst, mit alleiniger Ausnahme des Osmium-Iridiums und des Eisens. Man schmilzt das Platinerz in einem Flammenofen mit dem gleichen Gewicht Bleiglanz zusammen (wobei das Eisen einen Theil des Bleiglanzes zersetzt und daraus metallisches Blei abscheidet) und erhält dadurch einen Regulus, auf dessen Grund das Osmium-Iridium sich befindet, während auf dem Regulus eine Bleischlacke schwimmt. Der platinhaltige Regulus wird hierauf auf dem Treibherde abgetrieben, wobei alle fremden Metalle sich verflüchtigen oder sich in die Herdmasse ziehen, während das zurückbleibende Platin durch Umschmelzen in Kalktiegeln gefeint wird; der Kalk wirkt hierbei auf alle Unreinigkeiten des Platins wie Silicium, Eisen, Kupfer u. dergl. ein und verwandelt sie in schmelzbare Verbindungen, die sich in die poröse Masse der Schmelzgefässe ziehen. Das Heizmaterial ist Leuchtgas, das mit Sauerstoff verbrannt wird. Um 1 Kilogramm Platin zu schmelzen, braucht man 100 Liter Sauerstoff und 300 Liter Leuchtgas.

[1] Die Firma Johnson, Matthey u. Co. in London hat auf der internationalen Ausstellung des Jahres 1862 durch einen massiven, $2^1/_3$ Ctr. schweren Block reines Platin eine Probe dafür abgelegt, dass sie die Schmelzung der grössten Massen Platin, die je auf einmal zur Verarbeitung kommen dürften, nach Deville's Schmelzmethode völlig in der Gewalt hat.

Eigenschaften des Platins.

Das Platin ist von weisser, etwas ins Stahlgraue gehender Farbe, sehr glänzend, streck- und hämmerbar; es

ist so weich, dass es sich mit der Scheere schneiden lässt. Es lässt sich zu fast mikroskopischen Drähten ausziehen; zu diesem Zwecke überzieht man einen Platindraht mit Silber und lässt das Stück durch die Drahtstrecke gehen; wenn der Draht so fein als möglich ausgezogen worden ist, behandelt man denselben mit Salpetersäure, die das Silber löst, das Platin aber nicht angreift. Das Platin kann bei unserem gewöhnlichen Ofenfeuer nicht geschmolzen werden, in der Weissglühhitze wird es weich und lässt sich deshalb schweissen. Vor dem Knallgasgebläse lässt es sich jedoch schmelzen. Sein Schmelzpunkt ist bei 1460 — 1480^0 (nach Deville). Man kennt das Platin als Platinschwamm, als Platinmohr und als geschmiedetes Platin. Der Platinschwamm hat wie schon früher angegeben worden ist, die Eigenschaft, Gase und besonders Sauerstoff in grosser Menge in seinen Poren aufzunehmen; kommt daher Platinschwamm mit Wasserstoffgas zusammen, so findet Entzündung des letzteren und Verbrennen zu Wasser statt. Wie schon erwähnt wurde, erhält man den Platinschwamm als graue lockere Masse, wenn man die Doppelverbindung von Platinchlorid und Chlorammonium, den Platinsalmiak, glüht. Das geschmiedete Platin kann nur durch Austreiben verarbeitet werden; es dient zur Anfertigung vieler chemischer und technischer Apparate, welche durch die meisten chemischen Agentien nicht angegriffen werden. Das Verfahren, den Platinschwamm in compactes Platin zu verwandeln, besteht darin, den gepulverten Schwamm mit Wasser zu einem Brei anzurühren, den Brei in einen konisch geformten eisernen Cylinder zu pressen und vermittelst eines Stempels so lange darauf zu schlagen, bis der Schwamm sich zu irgend einer Masse vereinigt hat. Die Masse wird dann dem stärksten Ofenfeuer ausgesetzt und durch Hammerschläge in eine homogene Masse verwandelt. Der Platinmohr oder das Platinschwarz ist ein schwarzes Pulver und besteht aus höchst fein zertheiltem Platin, das die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren, in noch höherem Grade als der Platinschwamm besitzt; es entzündet ebenfalls Wasserstoffgas; mit etwas Alkohol befeuchtet wird es glühend und es bilden sich mehrere Oxydationsproducte des Alkohols, namentlich Essigsäure. Man stellt den Platinmohr dar, indem man entweder Zink mit Platin zusammenschmilzt und die Legirung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, oder schwefelsaures Platin mit Alkohol kocht, es findet Entwickelung von Kohlensäure statt und Platinmohr fällt als schwarzes Pulver nieder, oder endlich mit Salzsäure angesäuertes Platinchlorid mit fein zertheiltem metallischem

Eisen behandelt und den abgeschiedenen Platinmohr durch Auskochen mit Salpetersäure vom Eisen befreit.

Das Platin verbindet sich mit den Metalloïden, wie mit dem Schwefel, Chlor und Phosphor; mit einigen Metallen bildet es leichtflüssige Legirungen. In der Rothglühhitze ist das Platin für Wasserstoffgas durchdringlich. Die einfachen Säuren sind auf das Platin ohne Einwirkung; nur vom Königswasser wird es zu Platinchlorid gelöst, durch Eisenchlorid wird es ebenfalls, obwohl nur in sehr geringer Menge gelöst; in Verbindung mit anderen Metallen kann es aber auch zum Theil von Salpetersäure angegriffen werden, vorausgesetzt, dass die anderen Metalle in Salpetersäure löslich sind. Aetzende Alkalien greifen das Platin an, indem sich dasselbe durch Wasserzersetzung oxydirt und dann als Oxyd eine wirkliche Verbindung mit dem Alkali eingeht, in welcher sich das Platinoxyd als Säure verhält. Durch Schwefellebern wird das Platin unter Bildung eines in Wasser löslichen Sulfosalzes ebenfalls angegriffen. Seiner chemischen Beständigkeit wegen findet das Platin zu chemischen Geräthschaften (Tiegel, Schalen, Blech, Draht), zu Kesseln für Schwefelsäurefabriken und Affinirwerkstätten Anwendung.

Sauerstoff- und Chlorverbindungen des Platins.

Das Platin verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Platinoxydul PtO und zu Platinoxyd PtO_2, mit dem Chlor zu Platinchlorür $PtCl_2$ und zu Platinchlorid $PtCl_4$.

Platinoxydul.

Wenn man Platinchlorür mit Aetzkali digerirt, so erhält man ein schwarzes Pulver, das *Platinoxydul* PtO, als Hydroxydul $Pt(OH)_2$, welches sich beim Erhitzen in Wasser, Sauerstoff und Metall zerlegt. Wasserfrei stellt man es durch Glühen von Chlorcalcium mit platinsaurem Calcium und Ausziehen des Calcium aus der geglühten Masse mittelst Salpetersäure dar; es erscheint als violettes Pulver, das sich in Sauerstoffsäuren nicht löst, mit Salzsäure eine braune Flüssigkeit giebt (Platinchlorür), die durch Salmiak nicht gefällt wird (Unterschied vom Oxyd).

Platinoxyd.

Das *Platinoxyd* PtO_2 erscheint als schwarzes Pulver, das beim Erhitzen in Sauerstoff und Metall zerfällt. Es bildet mit Säuren die *Platinoxydsalze* und mit Basen die *platinsauren Salze* oder *Platinate*. Man stellt es dar, indem man salpetersaures Platinoxyd mit Aetzalkalilauge zersetzt, das Platinoxyd fällt als *Platinhydroxyd* $Pt(OH)_4$ als gelbbrauner Niederschlag, welcher durch Trocknen und Erhitzen in das wasserfreie Oxyd übergeführt wird.

Platinchlorür.

Das *Platinchlorür* $PtCl_2$ ist ein grünlich graues,

in Wasser unlösliches, in Aetzkali lösliches Pulver, das sich durch starkes Erhitzen leicht zersetzt und durch gelindes Erhitzen des gepulverten Platinchlorids dargestellt wird. Man erhält es auch, indem man schweflige Säure in Platinchloridlösung leitet ($PtCl_4 + H_2SO_3 + H_2O = PtCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$). Mit Chlorsilber, Chlorblei und Chlorbarium geht das Platinchlorür Doppelverbindungen ein.

Platinchlorid. Wenn man Platin in Königswasser löst, so erhält man eine gelbe Lösung, die beim Abdampfen das Platinchlorid $PtCl_4$ als rothe, nicht krystallinische Masse hinterlässt; durch Erhitzen derselben bleibt wasserfreies, schwarzes Platinchlorid zurück. Das Platinchlorid ist zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich; es verbindet sich mit anderen Chlormetallen. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind 1) das Ammonplatinchlorid (Platinsalmiak) $PtCl_4, 2NH_4Cl$; diese letztere Verbindung ist ein gelbes, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches beim Glühen metallisches Platin als Platinschwamm hinterlässt. 2) Das Kaliumplatinchlorid $PtCl_4, 2KCl$. Das Platinchlorid wird als Reagens auf Kali, Ammoniak, Caesion, Rubidion und Thallion, sowie die oben angeführten Doppelverbindungen zur quantitativen Bestimmung dieser Körper, die Ammoniakverbindungen speciell in der organischen Chemie zur Bestimmung des Stickstoffs angewendet. Mit Chlornatrium bildet das Platinchlorid das Natriumplatinchlorid $PtCl_4, 2NaCl + 6H_2O$ eine krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Verbindung.

Reagentien auf Platin. Das Platin wird aus seinen Lösungen durch alle unedlen Metalle regulinisch gefällt. Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelplatin, der sich in Schwefelammon löst. Chlorkalium, Chlorcaesium, Chlorrubidium und Salmiak erzeugen in nicht zu sehr verdünnten Lösungen von Platinchlorid gelbe krystallinische Niederschläge, welche in Alkohol fast ganz unlöslich sind. Zinnchlorür bewirkt in seinen Lösungen eine intensiv dunkelroth-braune Färbung der Flüssigkeit, aber keine Fällung. Jodkalium erzeugt eine purpurrothe Färbung und beim Erhitzen der Flüssigkeit scheidet sich schwarzes Platinjodid aus.

Die Platinbasen. Die Platinbasen. Eine Reihe höchst interessanter Verbindungen entsteht durch die Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür und Platinchlorid. Sie bestehen aus Stickstoff, Wasserstoff und Platin und werden mit dem Namen der Platinbasen (Platin-Amidverbindungen) bezeichnet. Ammoniak sowohl als Platin können in diesen Verbindungen durch die gewöhnlichen Reagentien

nicht nachgewiesen werden. Alle diese Körper lassen sich ableiten vom Ammoniak (NH_3 oder N_2H_6 oder N_3H_9), in welchem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Platin oder durch ein- oder mehratomige Platinverbindungen ersetzt worden sind.

Magnus' grünes Salz $Pt(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_2$ entsteht, wenn man zu einer Lösung von Platinchlorür in Salzsäure überschüssiges Ammoniak setzt. Es krystallisirt in grünen Nadeln. Mit vorstehender Verbindung isomer ist Peirone's gelbes Salz, welches sich beim Behandeln einer Lösung von Platinchlorür in Salzsäure mit kohlensaurem Ammoniak oder auch beim Kochen der grünen Verbindung mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak bildet. Beim Erhitzen scheidet sich ein dunkelgrüner Körper ab, der durch Salpetersäure in zwei Verbindungen zerlegt wird, von denen die eine in citronengelben Oktaëdern krystallisirt.

Reiset's Base, salzsaures Platinamin $Pt(NH_3)_4Cl_2 + H_2O$. Wenn man das grüne Salz von Magnus mit Ammoniak behandelt, so scheiden sich gelbliche Krystalle dieser Verbindung aus. Aus diesem Salze kann man durch Schwefelsäure die Salzsäure austreiben und man erhält schwefelsaures Platinamin $Pt(NH_3)_4SO_4$. Durch Barytwasser lässt sich daraus die Schwefelsäure entfernen, so dass das Platinamin frei wird, und durch Abdampfen der Lösung in Krystallen von der Formel $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ erhalten werden kann. Das Platinamin ist leicht löslich in Wasser und verhält sich dem Kaliumhydroxyd ähnlich. Durch Erhitzen des Platinamins bis über 110° verliert es Ammoniak und Wasser, und verwandelt sich in eine in Wasser unlösliche Base, in Platiniak $Pt(NH_3)_2O$.

Auch aus dem Platinchlorid bildet sich durch Kochen mit einem Ueberschusse von Ammoniak eine Platinbase von der empirischen Zusammensetzung $Pt(NH_3)_2O_2$.

Hauptsächlichste Eigenschaften der Platinmetalle. Palladium.

Palladium, Pd. Atomgewicht = 106,6; spec. Gewicht = 11,4; hat die Farbe des Platins, ist aber etwas weisser, glänzend, streck- und dehnbar, schmilzt nur im heftigsten Feuer (nach Deville bei 1360—1380°) und ist schweissbar; es löst sich in Salpetersäure und Königswasser zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit auf. Von dem Platin unterscheidet es sich dadurch, dass, wenn man auf Palladium einen Tropfen Jodtinctur bringt und denselben über der Lampe verdampfen lässt, ein schwarzer Fleck von Jodpalladium zurückbleibt, was bei Platin nicht der Fall ist. Wenn man metallisches Palladium in die Weingeist- oder Gasflamme hält, so berusst es, und es bildet sich Kohlenstoffpalladium als schwarze, warzenförmige Masse; Iridium verhält sich ebenso, nicht aber das Platin. Das Palladium hat die Eigenschaft beim Erwärmen bis auf 100° Wasserstoffgas (mehr als das 900fache seines Volumens) unter Volumenzunahme und Abnahme des spec. Gewichtes aufzunehmen. An der Luft erhitzt sich das Palladiumhydrür von selbst und giebt den Wasserstoff vollständig in Folge von Oxydation

ab. Im leeren Raume geglüht, geht der Wasserstoff gasförmig fort. In der Rothglühhitze ist das Palladium für Wasserstoff leichter noch durchdringlich als das Platin. Man wendet das Palladium zur Anfertigung feiner nautischer Messinstrumente an, das Palladiumchlorür $PdCl_2$ dient als Reagens auf Jod und zur quantitativen Bestimmung dieses Körpers. Die Lösung dieses Palladiumchlorürs wird gefällt durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammon (schwarz, Niederschlag in Schwefelammon unlöslich), durch Jodkalium schwarz, durch Cyankalium und Cyanquecksilber gelblichweiss.

Wenn man eine Lösung von Palladiumchlorür oder einem Palladiumoxydulsalze mit Ammoniak fällt, den entstehenden Niederschlag in überschüssigem Ammoniak auflöst und die Lösung mit einer Säure sättigt, so erhält man das Salz einer neuen Base, das Palladamin $NH_2Pd, HOPd(NH_3)_2O$; aus dem schwefelsauren Salze lässt sich durch Barytwasser oder aus der Chlorverbindung durch Silberoxyd die Base isoliren. Sie ist dem Platiniak ähnlich. Durch Behandeln von Palladium- oder Palladinaminsalzen mit überschüssigem Ammoniak bildet sich eine zweite Base, das Palladdiamin $Pd(NH_3)_4(OH)_2$, welche dem Platinamin entspricht.

Rhodium. Rhodium, Rh. Atomgewicht = 104,4; spec. Gewicht = 12,1. Das Rhodium ist sehr schwer schmelzbar; es ist von grauer Farbe, dem Aluminium ähnlich, dehnbar und hämmerbar, ist in keiner Säure, selbst in Königswasser nicht löslich; nur in Legirungen, wie z. B. in dem Platinerze, wird das Rhodium vom Königswasser aufgelöst. Durch Glühen mit Salpeter wird es oxydirt, eben so durch zweifach schwefelsaures Kalium. Die Rhodiumsalzlösungen sind roth und werden durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Ammoniak citrongelb, durch salpetersaures Silber rosenroth gefällt.

Iridium. Iridium, Ir. Atomgewicht = 198; spec. Gewicht = 21,15. Das Iridium ist von weisser Farbe, dem Platin ähnlich, schmilzt unter den Platinmetallen am schwersten, lässt sich gut poliren, verträgt aber keine Hammerschläge; es springt dadurch und lässt sich sogar pulvern. Löst sich weder in Salpetersäure noch in Königswasser; wird aber durch Zusammenschmelzen mit Salpeter oxydirt und durch Chlor angegriffen. Mit Platin bildet es Legirungen, welche dem Feuer und den Reagentien weit besser als Platin widerstehen, und in neuerer Zeit zu chemischen Geräthschaften vielfach Anwendung gefunden haben.

Osmium. Osmium, Os. Atomgewicht = 199,2; spec. Gewicht = 21,4. Das Osmium ist von bläulich weisser Farbe, in dünnen Blättchen biegsam, lässt sich leicht pulvern und hat bis jetzt

noch nicht geschmolzen werden können. Bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es zu flüchtiger Osmiumsäure, welche die Eigenschaft hat, die Weingeist- oder Gasflamme leuchtend zu machen. Ihre Dämpfe greifen die Respirationsorgane auf das heftigste an. Eine Auflösung von Chlorosmium-Chlorkalium ($OsCl_4$, $2KCl$) giebt mit salpetersaurem Silber einen dunkelolivengrünen Niederschlag, und färbt sich beim Erhitzen mit Jodkalium purpurroth, mit Ferrocyankalium dunkelblau.

Ruthenium. Das Ruthenium, Ru. Atomgewicht = 104,4. Es begleitet das Platin in einigen Platinerzen und findet sich ausserdem mit Schwefel verbunden auf Borneo. Man erhält es durch Reduction als Rutheniumsesquioxydul durch Wasserstoff in kleinen, metallglänzenden, porösen Stücken, die spröde, höchst strengflüssig sind und sich in Säuren lösen. An der Luft erhitzt oxydirt es sich. Sein spec. Gewicht = 11,4. In der Lösung des Rutheniumchlorids giebt essigsaures Blei einen purpurrothen Niederschlag, Schwefelcyankalium eine purpurrothe Färbung.

Gold (Au).

(Atomgewicht = 197; spec. Gewicht = 19,4.)

Gold. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Gold findet sich in losen Körnern und Stücken gediegen im Sande der Flüsse, fast durchweg mit andern Metallen, namentlich Silber, Palladium, Platin und Kupfer legirt. Ausserdem kommt es mit Tellur verbunden in Verbindungen vor, in welchen das Tellur die Stelle des Schwefels vertritt. Es findet sich ferner in kleiner Menge in den meisten Silber-, Kupfer- und Bleierzen, sowie auch in gewissen Arten von Schwefel- und Arsenkiesen. Von den goldproducirenden Ländern und Gegenden sind zu nennen von Europa: Ungarn und Siebenbürgen und der Ural, von Asien: die Sundainseln, Borneo, Sumatra und Centralasien, von Afrika: der Süden von Abyssinien und Senegambien, ferner Natal und die Transvaal-Republik, von Nordamerika: Californien, Arizona, Nevada, Oregon, Britisch-Columbien, Vancouver-Insel und Neuschottland und Mexico; von Südamerika: Peru, Bolivia, Brasilien; endlich mehrere Theile Australiens (Neusüdwales, Queensland, Victoria, Neuseeland und Tasmanien). Das reine Gold ist von schöner, gelber Farbe und nimmt eine hohe Politur an. Es ist unter allen Metallen das dehnbarste und geschmeidigste; das dünnste Blattgold hat nur eine Dicke

von $^1/_{25000}$ Linie. In dünnen Blättchen ist es mit grüner Farbe durchscheinend. Es schmilzt bei 1037°, dehnt sich beim Schmelzen stark aus und zieht sich beim Erkalten wieder bedeutend zusammen; es eignet sich deshalb nicht zu Gusswaaren. Während des Erkaltens krystallisirt es häufig in Würfeln. An der Luft wird es selbst im geschmolzenen Zustande nicht verändert; im Focus grosser Brennspiegel und in der Flamme des Knallgasgebläses verflüchtigt es sich. Da es sich in feuchter Luft unverändert hält, so benutzt man es zum Ueberziehen solcher Gegenstände, die vor der Witterung geschützt werden sollen. Das Gold verbindet sich leicht mit Chlor, Brom, Jod und mit den Metallen. Von einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser aber zu Goldchlorid gelöst.

Gewinnung des Goldes. Wo sich das Gold gediegen im Sande findet, wird dasselbe von dem grössten Theile des Sandes durch Waschvorrichtungen befreit und aus dem Rückstand das Gold vermittelst Quecksilber ausgezogen. Das erhaltene Goldamalgam wird zuerst durch Auspressen, dann durch Glühen in Glockenöfen vom Quecksilber befreit. Umständlicher ist die Gewinnung des eingesprengten Goldes, wobei das Erz zu Mehl gepocht und darauf der Amalgamation unterworfen wird; zuweilen wendet man auch die **Eintränkarbeit** an, welche darin besteht, dass man die goldhaltigen Schwefelmetalle röstet und dann schmilzt. Der durch das Schmelzen erhaltene Rohstein wird von Neuem geröstet, mit Blei oder Bleiglätte zusammengeschmolzen und dann auf dem Treibherde, der beim Silber beschrieben worden ist, behandelt. Bei der Extraction armer goldhaltiger Erze schlägt man den **nassen Weg** ein, und behandelt die Erze mit Chlorwasser oder Chlorkalklösung, wodurch das Gold als Goldchlorid in Lösung geht; aus dieser Lösung schlägt man das Gold durch Eisenvitriol oder durch Schwefelwasserstoff nieder.

Das auf die eine oder die andere Art erhaltene Gold enthält gewöhnlich kleine Mengen von anderen Metallen und namentlich von Silber. Um das Gold von diesen Beimengungen zu scheiden, wendet man gegenwärtig allgemein das **Affinationsverfahren** an, nach welchem man die Gold-Silber-Legirung mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wobei sich das Silber löst und aus der Lösung durch Kupfer metallisch ausgeschieden wird, während das Gold ungelöst zurückbleibt. Früher wendete man zur Goldscheidung die **Scheidung in die Quart** oder **Quartation** an. Diese Methode besteht darin, dass man das silberhaltige Gold mit so viel Silber zusammenschmilzt, dass letzteres mindestens 50 Proc. beträgt und

die Legirung mit Salpetersäure oder besser mit Schwefelsäure behandelt. Es bleibt das Gold ungelöst als braunes Pulver zurück. Das zurückbleibende Gold wird in einem Graphittiegel mit Borax und Salpeter umgeschmolzen. Um chemisch reines Gold zu erhalten, wird das käufliche Gold in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure verdampft, die Flüssigkeit vom ungelösten Chlorsilber abfiltrirt und mit schwefelsaurem Eisen oder Oxalsäure gefällt, in beiden Fällen wird das Gold metallisch als braunes Pulver niedergeschlagen. Im ersteren Falle: $2\,AuCl_3 + 6FeSO_4 = 2\,Au + 2\,Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6$, im zweiten Falle: $2\,AuCl_3 + 3\,C_2H_2O_4 = 2\,Au + 6\,HCl + 6\,CO_2$.

Anwendung des Goldes. Feines Gold wird seiner Weichheit wegen nicht verarbeitet; es wird höchstens zu Blattgold und zum Malen auf Glas und Porzellan angewendet. Das verarbeitete Gold ist stets mit Kupfer oder mit Silber legirt, ein solches Gemisch ist weit härter als feines Gold. Um die Zusammensetzung einer solchen Legirung ausdrücken zu können, theilt man die Mark = $^1/_2$ Pfund in 24 Karate, den Karat in 12 Grän. Unter 18karätigem Golde versteht man solches, das auf die Mark 18 Karat Gold und 6 Karat Kupfer oder Silber enthält. Die Kupferlegirung wird die r o t h e K a r a t i r u n g, die Silberlegirung die w e i s s e K a r a t i r u n g genannt. Die deutschen Reichsgoldmünzen von 1872 bestehen aus 900 Th. Gold und 100 Th. Kupfer. Aus 1 Pfunde ($^1/_2$ Kilogr.) Feingold werden $69^3/_4$ Zwanzig-Mark-Stücke ausgebracht. Es wiegen daher

$$\left.\begin{array}{l}125{,}55 \text{ Zehn-Mark-Stücke} \\ 62{,}77 \text{ Zwanzig-Mark-Stücke}\end{array}\right\} = 1 \text{ Pfund.}$$

Die Anwendung des Goldes zu Münzen, Geräthen und Schmucksachen ist bekannt. Das Ueberziehen von metallenen Gegenständen mit

Vergoldung. Gold oder die V e r g o l d u n g kann geschehen auf w a r m e m W e g e (Feuervergoldung), auf n a s s e m W e g e und auf g a l v a n i s c h e m W e g e. Die F e u e r v e r g o l d u n g wird vorgenommen, indem man auf die zu vergoldende, vorher durch Eintauchen in Salpetersäure gereinigte Oberfläche Goldamalgam aufträgt und das Quecksilber darauf durch Erhitzen verflüchtigt; das Gold bleibt als dünne Schicht auf dem Gegenstande haften. Die Oberfläche wird dann polirt. A u f n a s s e m W e g e vergoldet man, indem man Leinwand mit Goldchlorid tränkt und die Leinwand zu Kohle verbrennt; die zurückbleibende, mit höchst fein zertheiltem Golde gemengte Kohle wird mittelst eines in Salzwasser getauchten Korkes auf die vorher gereinigte Fläche des zu vergoldenden Gegenstandes eingerieben. Anstatt dieses Pulvers wendet man zum Ver-

golden von Eisen oder Stahl eine Lösung von Goldchlorid in Aether an, welche man auf die Fläche aufträgt und verdunsten lässt. Sowohl die Feuervergoldung, als auch die Vergoldung auf nassem Wege sind in der neuesten Zeit zum grössten Theile durch die galvanische Vergoldung verdrängt worden. Das Gold hat das mit dem Kupfer gemein, dass es aus seinen Lösungen in compacter Masse auf andere Metalle ausgefällt wird. Als Flüssigkeit zum Vergolden wendet man eine Lösung von Kaliumgoldcyanid (AuCy, KCy), durch Auflösen von Knallgold in Cyankalium erhalten, an; man bringt in dieselbe den zu vergoldenden Gegenstand und verbindet letzteren durch Platindrähte mit den Polen eines galvanischen Apparates. —

Sauerstoffverbindungen des Goldes. Das Gold verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Goldoxydul Au_2O und zu Goldoxyd Au_2O_3.

Goldoxydul. Das Goldoxydul Au_2O erscheint als dunkelviolettes, wenig beständiges Pulver, das sich schon unter dem Einflusse des Lichtes in Goldoxyd und metallisches Gold zersetzt. Es löst sich in geringer Menge in Kalilauge, die Lösung wird aber bald zersetzt, indem sich goldsaures Kalium (Kalium-Aurat) bildet, das aufgelöst bleibt und metallisches Gold sich ausscheidet; mit Ammoniak bildet es eine blaue explodirende Verbindung. Durch Uebergiessen von Goldchlorür mit Kalilösung erhält man es.

Goldoxyd. Das Goldoxyd oder die Goldsäure Au_2O_3 erscheint als Hydroxyd $Au(OH)_3$ röthlich gelb und an der Luft getrocknet kastanienbraun. Es wird schon durch die Einwirkung des Lichtes, ferner durch die Wärme und durch einige Metalloïde zersetzt; es verbindet sich nur schwierig mit den Sauerstoffsäuren, leicht aber mit den Alkalien, besonders mit dem Ammoniak, mit welchem es eine explosive Verbindung, das Knallgold bildet. Man erhält das Goldoxyd, indem man Goldchlorid mit gebrannter Magnesia digerirt, den entstandenen, aus goldsaurem Magnesium (Magnesium-Aurat) bestehenden Niederschlag auswäscht und mit verdünnter Salpetersäure digerirt, welche das Magnesium auflöst, das Goldoxyd aber ungelöst zurücklässt; oder auch durch Fällen einer mit Kaliumhydroxyd versetzten Goldchloridlösung mit Chlorbarium, wobei sich ein Niederschlag von goldsaurem Barium bildet, welchen man gleichfalls durch Salpetersäure zersetzt.

Verbindungen des Goldes mit Schwefel und Chlor. Schwefelgold. Das Gold verbindet sich mit dem Schwefel zu Goldsulfid Au_2S_3, welches dargestellt wird, indem man eine Lösung von Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur

mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Diese Verbindung erscheint als schwarze homogene Masse. Wenn man durch eine siedende Lösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoffgas leitet, so erhält man kein Goldsulfür, sondern metallisches Gold ($8 AuCl_3 + 3 H_2S + 12 H_2O = 8 Au + 24 HCl + 3 H_2SO_4$).

Chlorgold. Das Gold verbindet sich mit dem Chlor zu Goldchlorür AuCl und zu Goldchlorid $AuCl_3$. Das Goldchlorür erscheint als weisses Pulver, das durch Erhitzen von Goldchlorid bis auf 150° gewonnen wird; es löst sich nicht in Wasser, zersetzt sich aber mit Wasser zusammengebracht, in Gold und Goldchlorid. Das Goldchlorid wird durch Auflösen von Gold in Königswasser erhalten, bei Abdampfen der Lösung erhält man eine krystallisirte Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure. Diese Krystalle sind von gelber Farbe und zerfliessen an der Luft; sie lösen sich ausserdem in Alkohol, Aether und einigen ätherischen Oelen. Das Goldchlorid verhält sich gegen andere Chlormetalle als Säure und bildet mit ihnen Chlorsalze; das wichtigste derselben ist das Natriumgoldchlorid $AuCl_3$, $NaCl + 2 H_2O$, welches man durch Auflösen von 1 Th. Gold in Königswasser, Verdampfen bis zur Syrupsconsistenz und Zusatz von $1^1/_3$ Kochsalz in 8 Th. Wasser gelöst, und Abdampfen bis zur Trockne erhält. Diese Verbindung ist in Mischung mit überschüssigem Kochsalz unter dem Namen *Auro-Natrium chloratum* officinell.

Purpur des Cassius. Der Purpur des Cassius oder der Goldpurpur erscheint als braunes, purpurrothes oder schwarzes Pulver, über dessen chemische Constitution noch nicht entschieden ist, ob es goldsaures Zinn, zinnsaures Gold, oder auch nur ein Gemenge von metallischem, fein zertheiltem Golde mit Zinnoxyd ist. Er enthält gegen 40 Proc. Gold. Der Goldpurpur wird zur carminrothen Farbe in der Porzellan- und Glasmalerei, sowie zur Fabrikation des Rubin- oder Goldglases benutzt. Man stellt ihn dar, indem man eine Lösung von Goldchlorid mit Zinnsesquichlorid versetzt oder eine Lösung von Zinnchlorid-Chlorammon mit Zinn digerirt und die Flüssigkeit mit Goldchlorid fällt.

Reagentien auf Gold. In Lösungen kommt das Gold fast stets als Chlorid vor; man erkennt dieses Metall in Lösungen schon durch die goldgelbe Farbe; Phosphor, die meisten Metalle so Zink, Kupfer, Quecksilber, Silber und Platin, ferner Eisenvitriol, Gerbsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Arsen- und Antimonchlorür, schweflige Säure, Phos-

phor, phosphorige Säure u. s. w. fällen aus dem gelösten Goldchlorid das Gold als braunes metallisches Pulver; Kaliumhydroxyd und kohlensaures Kalium geben bräunliche Niederschläge von goldsaurem Kali; Ammoniak erzeugt in neutralen Lösungen einen gelben Niederschlag von Knallgold, der sich in Schwefelammon auflöst. Eine Mischung von Zinnchlorür mit Zinnchlorid giebt einen purpurfarbenen oder braunen Niederschlag, welcher frisch gefällt in Ammoniak mit purpurrother Farbe löslich, in Salzsäure dagegen nicht löslich ist. Eine Ausnahme von dem im Vorstehenden beschriebenen Verhalten macht eine Verbindung von unterschwefligsaurem Gold-Natrium. —

Zweiter Theil.

Chemie der organischen Verbindungen.

Organische Chemie.

Einleitung.

Begriff des Wortes organische Chemie.

Diejenigen Körper, die man mit dem Namen der organischen Verbindungen bezeichnet, sind entweder durch die Thätigkeit des lebenden Organismus, oder aus den Erzeugnissen des Lebensprocesses unter dem Einflusse chemischer Agentien, oder endlich auf synthetischem Wege aus anorganischen Substanzen entstanden.

Durch die physiologische Chemie ist es wahrscheinlich gemacht, dass ausschliesslich der organisirende Lebensprocess der Pflanzen aus organischen Verbindungen, aus Wasser, Kohlensäure und Ammoniak unter Aufnahme von Mineralsubstanzen, organische Substanzen erzeugt, welche dann von den Thieren theils in passende Formen umgestaltet, theils zur Unterhaltung des animalischen Lebensprocesses zerlegt und verwendet werden. Es ist, mit wenigen Ausnahmen, bis jetzt noch nicht gelungen, durch Synthesis Verbindungen darzustellen, welche in der Natur als Producte der Lebensthätigkeit auftreten; und die wenigen künstlich dargestellten organischen Verbindungen wie Oxalsäure, Ameisensäure, Alkohol, Cyan, Harnstoff, Taurin, Mellithsäure u. s. w. gehören bezüglich ihrer Zusammensetzung zu den einfachsten organischen Körpern, zu denjenigen, die als Endproducte der Zersetzung complicirter organischer Substanzen auftreten und zum Theil den Uebergang von der anorganischen Natur zur organischen vermitteln.

Die Zusammensetzung und die Constitution der organischen Körper zu ermitteln und das Verhalten der anorganischen Körper, sowie die Einwirkung chemischer Agentien auf dieselben zu untersuchen, ist Zweck und Aufgabe der organischen Chemie.

Zusammensetzung der organischen Verbindungen.

Während in den organischen Körpern sämmtliche Elemente vorkommen können, sind die organischen Verbindungen nur aus wenigen Elementen zusammengesetzt. Vier sind es hauptsächlich, welche diese grosse Klasse von Verbindungen bilden. Diese vier Elemente sind: der Kohlenstoff, der Wasserstoff, der Sauerstoff und der Stickstoff; ausserdem kommen zuweilen Schwefel, Eisen und Phosphor vor. Chlor, Brom, Jod, Fluor, Selen, Arsen, Tellur, Wismuth, Antimon, Quecksilber und andere Metalle können an die Stelle von Wasserstoff und von Sauerstoff in organische Verbindungen eingeführt werden, wodurch eine grosse Anzahl neuer Körper entsteht, welche die genannten Elemente, gleichsam als Stellvertreter von Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten. Silicium und Bor scheinen den Kohlenstoff der organischen Körper vertreten zu können. Der charakteristische Bestandtheil der organischen Verbindungen ist der Kohlenstoff. Des nie fehlenden Kohlenstoffs wegen kann man die organischen Verbindungen auch als Verbindungen des Kohlenstoffs definiren. In Folge des grossen Kohlenstoffgehaltes scheiden die organischen Körper mit wenigen Ausnahmen beim Erhitzen einen Theil desselben ab und verkohlen. In allen sauerstoffhaltigen organischen Körpern ist nämlich die Menge des vorhandenen Sauerstoffs nie hinreichend, um mit dem vorhandenen Kohlenstoff Kohlensäure und mit dem Wasserstoff Wasser bilden zu können.

Die organischen Körper bestehen aus zwei, drei oder vier Elementen, und werden demgemäss unterschieden als binäre, ternäre und quaternäre Verbindungen.

Beispiele binärer Verbindungen: a) Kohlenstoff und Wasserstoff: Aethyl C_2H_5, Aethylen C_2H_4, Terpentinöl C_5H_8, Benzol C_6H_6, Citronenöl C_5H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$, Anthracen $C_{14}H_{10}$; b) Kohlenstoff und Stickstoff: Cyan CN.

Beispiele ternärer Verbindungen: Methylalkohol CH_4O, Aethylalkohol C_2H_6O, Glycol $C_2H_6O_2$, Glycerin $C_3H_8O_3$, Nicotin C_5H_7N, Anilin C_6H_7N, Aethylamin C_2H_7N, Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$; Phenol C_6H_6O.

Beispiele quaternärer Verbindungen: Harnstoff CH_4N_2O, Chinin $C_{10}H_{12}NO$, Hippursäure $C_9H_9NO_3$, Senföl C_4H_5NS.

Ausserdem giebt es aus fünf Elementen bestehende organische Verbindungen, so die Eiweisskörper (Proteïnsubstanzen), die ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff auch noch Schwefel enthalten.

Isomerie der organischen Verbindungen.

Während in der anorganischen Chemie isomere Verbindungen (siehe Seite 28) selten vorkommen, gehört der Isomerismus zu den gewöhnlichen Erscheinungen in der organischen Chemie. Häufig kommt es vor, dass Verbindungen von

ganz verschiedenen Eigenschaften gleiches Mischungsgewicht und gleiche Zusammensetzung haben, ohne dass wir eine verschiedene Gruppirung der Atome wahrnehmen können; solche Körper nennt man eigentlich isomere.

Beispiele. Weinsäure und Traubensäure haben beide die Formel $C_4H_4O_5$. Zuckersäure und Schleimsäure sind nach der Formel $C_6H_8O_7$, zusammengesetzt. Arabisches Gummi, Dextrin, Stärkemehl und Holzfaser haben im getrockneten Zustande die Fomel $C_6H_{10}O_5$; Picolin und Anilin die Formel C_6H_7N.

Häufiger findet man aber noch Beispiele von Metamerie, nach welcher verschiedenartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht eine verschiedene Gruppirung der Atome zeigen. In dem ersten Theile (siehe Seite 28) wurde als Beispiel der Metamerie die Formel $C_3H_6O_2$ angeführt, durch welche drei verschiedene Körper ausgedrückt werden. Diese drei Körper sind: Propionsäure, ameisensaures Aethyl und das essigsaure Methyl, denn:

Propionsäure ist $C_3H_6O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$

Ameisensaures Aethyl $\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$

Essigsaures Methyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$

Weitere Beispiele von Metamerie sind:

$$\left.\begin{matrix}\text{Essigäther (essigsaures Aethyl)} & \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\\ \text{Buttersäure} & C_4H_8O_2\end{matrix}\right\} = C_4H_8O_2$$

$$\left.\begin{matrix}\text{Buttersaures Aethyl} & \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\\ \text{Valeriansaures Methyl} & \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\CH_3\end{matrix}\right\}O\\ \text{Ameisensaures Amyl} & \left.\begin{matrix}CHO\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O\\ \text{Capronsäure} & \left.\begin{matrix}C_6H_{11}O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\} = C_6H_{12}O_2$$

Es würde zu weit führen, alle beobachteten Fälle von Metamerie angeben und anführen zu wollen; als interessantere mögen hier noch genannt werden: Die Formel $C_4H_6O_4$ drückt die Zusammensetzung der Bernsteinsäure und des oxalsauren Methyl aus; die Formel CH_4N_2O die des Harnstoffes und des cyansauren Ammoniaks; die Formel $C_7H_7NO_2$ die der Benzaminsäure, der Anthranilsäure, des Salicylamids und des Nitrotoluids, die Formel $C_2H_7NSO_3$ die des Taurins, des Isäthionsäureamids und des schwefligsauren Aldehyd-Ammoniaks.

Beispiele von polymeren Körpern, welche verschiedenes Molekulargewicht, aber gleiche procentische Zusammensetzung haben, sind folgende:

Essigsäure $C_2H_4O_2$,
Ameisensaures Methyl $C_2H_4O_2$,
Dioxymethylen $C_2H_4O_2$,
Milchsäure $C_3H_6O_3$,
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$.

Der oben erwähnhte Essigäther $C_4H_8O_2$ und der Aldehyd C_2H_4O; ferner die oben erwähnten Verbindungen von der Formel $C_6H_{12}O_2$ und das Aceton C_3H_6O.

Theoretische Ansichten über die organischen Verbindungen.

Die hauptsächlichsten Theorien, hinsichtlich der Verbindungsweise der Bestandtheile in den organischen Körpern sind:

1) die Theorie der organischen Radicale;
2) die Lehre von der Substitution;
3) die Theorie der Typen;
4) die Theorie der chemischen Structur.

Die Radikaltheorie.

1) So wie man sich nach dem Vorgange von Berzelius, welcher überall die elektropolaren Gegensätze hervorhob, die anorganischen Verbindungen aus einem elektropositiven Radikal und aus Sauerstoff oder einem elektronegativen Körper bestehend denkt, so nahm man auch in den organischen Verbindungen nach der von Berzelius aufgestellten Radikaltheorie ein Radikal an. Es findet aber der Unterschied statt, dass die Radikale der anorganischen Verbindungen Elemente, die der organischen aber kohlenstoffhaltige, zusammengesetzte Körper sind. Die organischen Radikale spielen die Rolle der Grundstoffe und besitzen viele der chemischen Eigenschaften derselben. Nach der Radikaltheorie sind diese zusammengesetzten Radikale als die Elemente der organischen Chemie zu betrachten. Die Ansichten der Chemiker über die Zusammensetzung der Radikale sind sehr verschieden. Einige rechnen den Sauerstoff zu den Bestandtheilen der Radikale, andere nehmen an, dass die Radikale nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, in einzelnen, jedoch noch nicht festgestellten Fällen aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehen können. J. v. Liebig theilte seiner Zeit die Radikale ein in säurebildende und basenbildende, zu den ersteren gehören Oxatyl CO, Cyan CN, Benzoyl C_7H_5O, Acetyl C_2H_3, zu den letzteren Methyl CH_3 und Aethyl C_2H_5.

Substitutionstheorie. 2) Gay-Lussac machte die folgenschwere Beobachtung, dass, wenn man Wachs der Einwirkung von Chlor aussetzt, dieses Gas aufgenommen und dafür ein gleiches Volumen Wasserstoff abgegeben werde. Dumas wiederholte denselben Versuch mit Terpentinöl und erhielt ein gleiches Resultat, indem 4 At. Wasserstoff des Terpentinöls durch 4 At. Chlor ersetzt wurden, also aus: $C_{10}H_{16}$ entstand die Verbindung $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\Cl_4\end{matrix}\right.$. Seitdem hat man die Einwirkung des Chlors auf eine grosse Anzahl organischer Körper studirt und gefunden, dass auch Brom, Jod, Untersalpetersäure und selbst Sauerstoff die Stelle des Wasserstoffs in einer Verbindung einnehmen könne. Diese Forschungen haben eine Unzahl organischer Verbindungen kennen gelehrt, die Dumas zur Aufstellung seiner Typentheorie veranlassten, die von Laurent erweitert und ausgebildet den Aufschwung der organischen Chemie mächtig befördert hat.

Unter der Substitution versteht man eine Zersetzung, bei welcher durch die Einwirkung eines Elements, oder einer anorganischen Verbindung, irgend ein Element des organischen Körpers, ausgenommen der Kohlenstoff, ganz oder nur theilweise entzogen wird. An die Stelle des ausgeschiedenen Elements tritt ein anderes Element oder eine anorganische oder organische Verbindung. Dumas nimmt an, dass es in den organischen Verbindungen gewisse Typen giebt, von denen ein jedes Element nach und nach durch ein anderes ersetzt werden kann. Tritt aus einer Type ein Element aus, ohne das dasselbe durch ein anderes Element ersetzt wird, so entsteht ein neuer chemischer Typus. Wird dagegen der entzogene Bestandtheil äquivalentweise durch einen anderen Körper ersetzt, so bleibt sein Molekül unverändert, indem die Lücken, welche durch den Austritt des einen Körpers entstehen, sogleich wieder durch den Eintritt eines andern ausgefüllt werden. Indem an die Stelle des Wasserstoffs, als des Elementes, auf welches sich die Substitution besonders erstreckt, z. B. Chlor tritt, übernimmt letzteres die Functionen des Wasserstoffes, weshalb der neue chlorhaltige Körper grosse Aehnlichkeit mit dem ursprünglichen darbietet. Enthalten die Substitutionsproducte zwar dieselbe Anzahl von Atomen wie die ursprüngliche Substanz und auch auf dieselbe Weise vereinigt, sind sie aber mit verschiedenen chemischen Eigenschaften begabt, so gehören sie nicht mehr zu demselben chemischen, sondern zu demselben mechanischen Typus oder Moleculartypus.

Beispiele von Verbindungen, die zu demselben chemischen Typus gehören, sind:

Essigsäure $C_2H_4O_2$ und Chloressigsäure $C_2 \left.\begin{matrix} H_3 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$

zu demselben mechanischen Typus

Methylalkohol (Holzgeist)	CH_4O	Ameisensäure . . .	CH_2O_2
Aether	$C_4H_{10}O$	Aldehyd	C_2H_4O

Der specielle Fall der Substitution, in welchem der Austausch nach einer gleichen Anzahl von Aequivalenten erfolgt, wurde von Dumas Metalepsis genannt.

Beispiele: Aldehyd C_2H_4O giebt mit Chlor Salzsäure und Chloral. denn: $C_2H_4O + 3\,Cl_2 = 3\,HCl + C_2HCl_3O$. Aldehyd und Chloral gehören aber augenscheinlich demselben Typus an, denn beide enthalten eine gleiche Anzahl Atome, nur ist in dem Chloral ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor vertreten:

$$\text{Aldehyd} = C_2H_4O$$
$$\text{Chloral} = C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O$$

Substitution des Wasserstoffs kann ferner stattfinden durch Sauerstoff. (Alkohol und Sauerstoff geben Essigsäure und Wasser, das Fuselöl der Kartoffeln oder Amylalkohol Baldriansäure und Wasser), durch Untersalpetersäure; Benzoesäure giebt mit Salpetersäure Nitrobenzoesäure und Wasser:

$$C_7H_6O_2 + HNO_3 = C_7 \left.\begin{matrix} H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O_2\ H_2O$$

Phenol mit Salpetersäure Pikrinsäure und Wasser:

$$C_6H_6O + 3\,HNO_3 = C_6 \left.\begin{matrix} H_5 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O + 2\,H_2O.$$

Auf gleiche Weise entsteht aus der Oxyphensäure (Dioxybenzol) $C_6H_6O_2$: Oxypikrinsäure oder Styphninsäure $C_6 \left.\begin{matrix} H_3 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_2$ aus der Baumwolle $C_6H_{10}O_5$: Schiessbaumwolle oder Trinitrocellulose $C_6 \left.\begin{matrix} H_7 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_5$.

Das Ammoniak besteht aus NH_3 oder aus $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Substitution von einem, zwei oder drei At. Wasserstoff lassen sich alle diejenigen Körper darstellen, die wir mit dem Namen der flüchtigen Basen zusammenfassen, so entsteht z. B. das Anilin C_6H_7N aus dem Ammoniak dadurch, dass ein Atom Wasserstoff durch ein Atom des Radikales Phenyl C_6H_5 ersetzt wird $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ oder $C_6H_5.\ NH_2$.

Indem die Wasserstoffatome des Ammoniaks ganz oder zum Theil durch Radikale vertreten werden, entsteht eine Klasse von organischen Basen, welche mit dem Ammoniak die grösste Aehnlichkeit haben, so das Methylamin C_2H_7N, das Amylamin $C_5H_{13}N$.

Betrachtet man das Wasser bestehend aus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, so entsteht der Alkohol aus dem Wasser, indem darin ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Aethyl C_2H_5 ersetzt wird: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$; wird in dem Wasser auch das zweite Wasserstoffatom durch Aethyl ersetzt, so bildet sich Aether $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = C_4H_{10}O$. Ersetzt man in dem Wasser das eine Atom Wasserstoff durch Aethyl C_2H_5, das andere durch Methyl CH_3, so entsteht ein zusammengesetzter Aether, der Aethyl-Methyl-Aether:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\,H_3\end{matrix}\right\}O$$

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um dem angehenden Chemiker die Substitutionstheorie, so wie sie von Dumas und Laurent aufgefasst wurde, einigermaassen verständlich zu machen.

Kerntheorie. Laurent nahm seiner Zeit an, dass die Moleküle der organischen Verbindungen theils Kerne, theils Verbindungen der Kerne mit ausserhalb derselben sich anlegenden Verbindungen sind. Die Kerne bestehen nach dieser Anschauungsweise aus Anhäufungen von Kohlenstoff mit den Atomen einiger anderer Elemente und sind einfache, aber darstellbare organische Verbindungen, Kohlenwasserstoffe. Die Zahl der Kohlenstoffatome ($C = 6$) ist eine gerade. Enthält der Kern neben dem Kohlenstoff nur Wasserstoff, so heisst er ein Stammkern; sind in dem Kern aber ein, mehrere oder alle Atome des Wasserstoffs durch Atome anderer Elemente vertreten, so heisst der Kern ein abgeleiteter Kern. Verbindungen, welche den Wasserstoff in dem Kern vertreten können, sind Untersalpetersäure NO_2 oder X, Imid NH, Amid NH_2, Ammoniak NH_3 u. s. w. Die Endung auf en drückt einen Stammkern aus, die Endung auf se einen abgeleiteten Kern; der Vokal, der unmittelbar vor se steht, drückt nach seiner Aufeinanderfolge im Alphabet die Anzahl der Wasserstoffatome aus, die durch einen anderen Körper vertreten sind, so ist z. B. das Naphtalin $C_{10}H_8$ ein Stammkern; ersetzen wir darin ein At. H durch ein At. NO_2, so entsteht der Körper:

$$C_{10}\left\{\begin{matrix}H_7\\NO_2\end{matrix}\right.$$

der ein abgeleiteter Kern ist und Nitronaphtalase genannt wird. Der Kohlenwasserstoff CH_2 ist der Kern der Ameisensäure und des Holzgeistes, der Kohlenwasserstoff CH_4 der Kern der Essigsäure und des Alkohols; durch Anlagern von O an einen Kern entsteht ein Aldehyd, durch Anlagern von 2 O eine Säure, durch Anlagern von H_2 und O ein Alkohol. Späteren Versuchen, die Constitution der organischen

Körper zu ermitteln und diese zu classificiren, hat sich die Kerntheorie als weniger einfach und zweckentsprechend herausgestellt.

Homologie. Bei dem Studium der Zersetzungsproducte organischer Körper hat sich oft zwischen einer grossen Anzahl von Stoffen eine Analogie in ihrer Zusammensetzung herausgestellt, die aus der directen Analyse nicht errathen werden konnte. Für solche Erscheinungen, auf welche zuerst Schiel aufmerksam machte, hat man den Namen Homologie aufgestellt. Homologe Körper nennt man alle solche, deren Glieder die Zusammensetzungsdifferenz n (CH_2) zeigen. Haben zwei Körper eine solche Zusammensetzung, dass die des einen durch die des anderen + n (CH_2) ausgedrückt werden kann, so haben auch beide Körper analoge Eigenschaften, d. h. ähnliche Verbindungs- und Zersetzungsverhältnisse.

Alle organischen Verbindungen bilden nach Ch. Gerhardt (gestorben zu Strassburg 1856), als dem genialen Urheber der Classification der organischen Verbindungen nach Reihen eine unermessliche Leiter, auf deren obersten Sprossen sich die höchst complexen organischen Substanzen, die eiweissähnlichen Körper, befinden. Die untersten Stufen nehmen die Ameisensäure, die Oxalsäure und der Holzgeist ein; darnach kommen Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, welche gewissermaassen den Uebergang der organischen Welt zur unorganischen vermitteln. Durch analytische Methoden steigt der Chemiker von den höheren Stufen zu den niederen, durch synthetische Processe, die seit einigen Jahren mit glänzendem Erfolge von Berthelot angewendet wurden, dagegen führt er einfache Verbindungen über in höher zusammengesetzte. Alle organischen Körper stehen in einem gewissen verwandtschaftlichen Verhältnisse, wenn man sie nach ihrer Abstammungsweise betrachtet; denn alle organischen Körper, sind nach Gerhardt Derivate der drei Typen Wasser, Wasserstoff und Ammoniak zu sein, denen, den Fortschritten der organischen Chemie entsprechend, später das Sumpfgas beigesellt wurde. Der Wasserstoff aller dieser Verbindungen ist ersetzbar und zwar durch Kohlenwasserstoffe, welche meist wie das schon angeführte Methyl, Aethyl etc. nach der allgemeinen Formel n (CH_2) + H zusammengesetzt sind. Durch die Verbindungen dieser Substanzen unter sich, dadurch, dass in ihnen ein Theil oder sämmtlicher Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe substituirt wird, dass endlich aus den Verbindungen H_2 und O in Gestalt von Wasser eliminirt werden, scheinen alle organischen Körper zu entstehen.

Diejenigen Körper nun, welche von einander mit Hülfe gewisser Gleichungen abgeleitet werden können, bilden eine chemische Reihe. Die Constitution eines Körpers ermitteln, heisst nach Gerhardt'scher Auffassung nicht ausfindig machen auf welche Weise die Moleküle gruppirt sind. Wie in der Wirklichkeit in einer chemischen Verbindung die Elemente mit einander vereinigt sind, wodurch die totale Qualitätsveränderung der Elemente bei ihrer Vereinigung bedingt wird, seien Fragen, auf welche wohl nie eine positive Antwort gegeben werden kann. Nur das chemisch Gewordene, das Fertige sei Gegenstand unserer Beobachtung, das Wie dieses Werdens ist unseren Blicken gänzlich verborgen.

Die Constitution eines Körpers ausfindig machen, heisst nach der Anschauungsweise der Reihenclassification ermitteln, in welche chemische Reihe ein Körper gehört, und welche Stufe er in dieser Reihe einnimmt.

Man hat zuweilen die Befürchtung aussprechen hören, dass der Ueberfluss an Material, welches die Forschungen in der organischen Chemie tagtäglich darbieten, anstatt ein Mittel zum Fortschreiten zu sein, vielmehr ein Hemmniss bilden möchte. Diese Befürchtung ist indessen eine ungegründete; denn in dem Maasse, als die Reihenclassification immer mehr und mehr sich ausbildet, hat ein jeder dieser neu entdeckten Körper schon im Voraus seinen bestimmten Platz. In dem Grade, als das Netz, das vor etwa 25 Jahren begonnen, weiter gestrickt werden wird, werden sich unter den Gliedern dieser neuen Reihen schon längst bekannte Körper finden, die aber bis jetzt isolirt standen und noch nicht zu bestimmten Gruppen analoger Körper in Beziehung gebracht werden konnten.

Die chemischen Reihen lassen sich von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachten; zieht man nur die Art und Weise der Entstehung in Betracht, so hat man heterologe Reihen. Stellt man nun derartige Reihen neben einander und nähert man die ähnlichen Glieder derjenigen, d. h. diejenigen, welche das nämliche Gesetz der Metamorphosen zeigen, so erhält man neue Reihen, die sich aber nach verschiedenen Richtungen hin entwickeln und isologe Reihen genannt werden könnten. Unter diesen letzteren unterscheidet man die eigentlich homologen Reihen.

Gerhardt bedient sich zur Erläuterung der vorstehenden Anschauungen des folgenden Gleichnisses: Legt man ein Spiel Karten so auf einen Tisch, dass in die erste vertikale Reihe alle Karten von derselben Farbe, und parallel mit dieser in andere vertikale Reihen die gleichen Karten der anderen Farben kommen, so finden sich alle Karten in zwei verschiedenen

Reihen placirt. Die Karten von gleicher Farbe, aber von verschiedenem Werthe, die in verschiedener Richtung gelegt sind, bilden eine heterologe Reihe, die Karten von verschiedener Farbe, aber gleichem Werthe, die sich in horizontaler Richtung befinden, dagegen eine isologe oder homologe Reihe.

Dieses einfache Beispiel ist das Bild der chemischen Classification. Fehlt eine Karte in dem Spiel, so ist ihr Platz dennoch genau bezeichnet, und ein Jeder kann sich von derselben, ohne sie je gesehen zu haben, eine genaue Vorstellung machen. Ebenso ist es in der Chemie. Es lassen sich Reihen construiren, ohne dass es nöthig wäre, alle Glieder derselben zu kennen, und der Vorzug der Reihenclassification liegt nicht sowohl darin, bekannte Körper methodisch zu gruppiren, als vielmehr, die Existenz unbekannter Körper vorauszusehen, die hauptsächlichsten Eigenschaften derselben und den Platz, den sie einnehmen werden, im Voraus zu wissen. So kennt man 10 bis 12 Alkohole (s. u.), die einer homologen Reihe angehören; man kennt ihre Siedepunkte, ihre specifischen Gewichte, die Säuren, die durch ihre Oxydation entstehen, die Kohlenwasserstoffe, die sich durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel bilden u. s. w. Durch die Reihenclassification sieht man die Existenz einer grossen Anzahl ähnlicher Alkohole voraus. Diese Classification lehrt, dass der Alkohol C_3H_8O bei 98° sieden, dass derselbe in Wasser ziemlich leicht löslich sein wird, dass das spec. Gewicht seines Dampfes 2,6, sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande 0,7 betragen, dass derselbe durch oxydirende Mittel in Propionsäure $C_3H_6O_2$ und durch wasserentziehende Mittel in Propylen C_3H_6 umgewandelt wird. Ist nun die Voraussicht unbekannter Glieder für die Alkohole und einiger anderen Gruppen evident, so lässt sich nicht dasselbe von einer unendlichen Anzahl von Verbindungen sagen, deren Entdeckung erst nach einer vollständigen Classification vorausgesagt werden kann.

Beispiele von Reihen homologer Substanzen:

Ameisensäure	$C\ H_2\ O_2$
Essigsäure	$C_2\ H_4\ O_2$
Propionsäure	$C_3\ H_6\ O_2$
Buttersäure	$C_4\ H_8\ O_2$
Valeriansäure	$C_5\ H_{10}O_2$
Capronsäure	$C_6\ H_{12}O_2$
Oenanthsäure	$C_7\ H_{14}O_2$
Caprylsäure	$C_8\ H_{16}O_2$
Pelargonsäure	$C_9\ H_{18}O_2$
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$

Einer jeden dieser Säuren entspricht ein Alkohol, aus welchem die Säure durch Aufnahme von O_2 und Elimination von H_2O entstanden ist. Zu der homologen Reihe der Alkohole gehören:

Methylalkohol (Holzgeist) . .	$C\ H_4\ O$
Aethylalkohol (Weingeist) . .	$C_2\ H_6\ O$
Propylalkohol (Tritylalkohol) .	$C_3\ H_8\ O$
Butylalkohol (Tetrylalkohol) . .	$C_4\ H_{10}O$

Amylalkohol (Fuselöl)	$C_5H_{12}O$
Caproylalkohol (Hexylalkohol) .	$C_6H_{14}O$
Oenanthylalkohol (Heptylalkohol)	$C_7H_{16}O$
Caprylalkohol (Octylalkohol) . .	$C_8H_{18}O$
Cetylalkohol (Aethal)	$C_{16}H_{34}O$
Cerotylalkohol	$C_{27}H_{56}O$
Melissylalkohol	$C_{30}H_{62}O$

Auch die den Alkoholen entsprechenden Aether bilden eine parallellaufende homologe Reihe:

Methyläther	C_2H_6O
Aethyläther	$C_4H_{10}O$
Amyläther	$C_{10}H_{22}O$

Lässt man aus den Alkoholen allen Sauerstoff als Wasser austreten, so erhält man ölbildendes Gas oder mit diesem isomere homologe Kohlenwasserstoffe:

Oelbildendes Gas (Aethylen oder Elayl)	C_2H_4
Propylen (Metaceten)	C_3H_6
Valylen (Tetrylen)	C_4H_8
Amylen (Valeren)	C_5H_{10}
Caproylen (Hexylen)	C_6H_{12}
Ceten	$C_{16}H_{32}$
Ceroten	$C_{27}H_{54}$

Durch Elektrolyse der oben erwähnten Säuren der Ameisensäuregruppe oder durch Zersetzung der entsprechenden Jodäther dieser Säuren durch Zink erhält man Kohlenwasserstoffe, welche als Aetherradikale zu betrachten sind und in chemischer Beziehung dem Wasserstoffe nahe stehen. Die hauptsächlichsten dieser Körper sind:

Methyl	CH_3
Aethyl	C_2H_5
Amyl	C_5H_{11}.

Ammoniak ist NH_3, der Wasserstoff darin ist ersetzbar (basisch) durch die Radikale, die entweder einatomig, zweiatomig oder dreiatomig sind. Handelt es sich um einatomige Radikale, so unterscheidet man, je nachdem 1, 2 oder 3 H durch 1, 2 oder 3 At. des Radikales ersetzt sind, Amidbasen, Imidbasen, Nitrilbasen.

Beispiele von homologen Amidbasen:

$$\text{Methylamin } CH_5N = N\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Aethylamin } C_2H_7N = N\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Amylamin } C_5H_{13}N = N\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_5H_{11}. \end{matrix}\right.$$

Beispiele von homologen Imidbasen:

$$\text{Dimethylamin } C_2H_7N = N\left\{\begin{matrix} H \\ 2\,CH_3 \end{matrix}\right.$$

Diäthylamin $C_4H_{11}N = N\begin{cases} H \\ 2\,C_2H_5 \end{cases}$

Diamylamin $C_{10}H_{23}N = N\begin{cases} H \\ 2\,C_5H_{11}. \end{cases}$

Beispiele von homologen Nitrilbasen:

Trimethylamin	$C_3H_9N = N(CH_3)_3$
Triäthylamin	$C_6H_{15}N = N(C_2H_5)_3$
Triamylamin	$C_{15}H_{33}N = N(C_5H_{11})_3$.

Dass diese homologen Reihen der Ammoniakbasen überraschende Beispiele von Isomerie darbieten müssen, liegt auf der Hand. Das vorstehende Beispiel schon lehrt, dass Aethylamin isomer ist mit Dimethylamin; dass das Trimethylamin ferner isomer ist mit derjenigen Base, die in der Reihe der homologen Amidbasen nach dem Aethylamin zu stehen kommt, nämlich mit dem Propylamin C_3H_9N. Soviel bis jetzt bekannt ist, laufen mindestens sechs homologe Reihen von Ammoniakbasen parallel neben einander. Z. B. die Formel $C_9H_{13}N$ drückt die Zusammensetzung von sechs metameren Basen aus. Diese heissen: Cumidin, Methylxylidin, Aethyltoluidin, Dimethyltoluidin, Propylophenylamin, Methyläthylphenylamin. Die Formel C_7H_9N giebt die Zusammensetzung dreier in der neueren Zeit entdeckten Basen, nämlich des Methylphenylamins, des Lutidins und des Toluidins; welcher Chemiker sähe hierbei nicht die Entdeckung dreier anderer Basen, des Aethylpyridins, des Dimethylpyridins und Methylpicolins voraus, deren Zusammensetzung ebenfalls durch die Formel C_7H_9N ausgedrückt wird? Eine andere Reihe homologer basischer Körper, deren Zersetzungsprodukte und Entstehungsweise deutlich zeigen, dass auch in ihnen die Radikale Aethyl, Methyl und Amyl enthalten sind, ist:

Glycocoll (Glycin)	$C_2H_5NO_2$
Alanin	$C_3H_7NO_2$
Leucin . . .	$C_6H_{13}NO_2$

Mit diesen laufen parallel:

Urethylan (Methylurethan), Urethan (Aethylurethan), Amylurethan. Bicarbonatmethylamin, Bicarbonatäthylamin, Bicarbonatamylamin. Salpetrigs. Aethyl, salpetrigs. Propyl, salpetrigs. Capryl.

Ausserdem giebt es wenigstens noch zwei mit den vorstehenden Reihen parallel laufende. Denn man kennt zwei metamere Körper von der Formel $C_3H_7NO_2$, nämlich das Sarkosin und Laktamid, welche nicht in diese Reihen gehören.

Als Beispiele anderer homologen Reihen von Säuren, von denen bis jetzt nur wenige Glieder bekannt sind, seien angeführt:

Benzoesäure	$C_7H_6O_2$	Salicylsäure	$C_7H_6O_3$
Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	Anissäure	$C_8H_8O_3$

Phenylsäure	C_6H_6O
Kresylsäure	C_7H_8O
Phlorylsäure	$C_8H_{10}O$

Alle aus diesen Säuren abgeleiteten Körper, alle Zersetzungsproducte sind ebenfalls homolog.

Beziehung zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

Zwischen der Zusammensetzung der Glieder einer homologen Reihe und den Siedepunkten derselben zeigt sich häufig eine einfache Beziehung, nämlich, dass derselben Differenz in der chemischen Formel auch die nämliche Differenz in den Siedepunkten entspricht.

Beispiele:	Formel.	Differenz.	Siedepunkt.	Differenz.
Ameisensäure	$C\,H_2\,O_2$	CH_2	99°	19° C.
Essigsäure	$C_2H_4\,O_2$		118°	
Propionsäure	$C_3H_6\,O_2$	CH_2	137°	19°
Buttersäure	$C_4H_8\,O_2$	CH_2	156°	19°
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	CH_2	175°	19°

In dieser Tabelle entspricht der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 eine Differenz in den Siedepunkten von 19° C., welche einfache Beziehung bei vielen homologen Reihen wiederkehrt, so z. B. in der Alkoholreihe:

Methylalkohol	$C\,H_4\,O$	siedet bei	59° C.
Aethylalkohol	$C_2H_6\,O$	„ „	78°
Propylalkohol	$C_3H_8\,O$	„ „	97°
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	„ „	116°
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	„ „	135°

Auch bei den metameren Aetherarten zeigt sich diese Regelmässigkeit (bei polymeren Verbindungen sind die Siedepunkte stets verschieden), so siedet z. B.:

ameisensaures Methyl	$C_2H_4\,O_2$	bei 36° C.
essigsaures Methyl ameisensaures Aethyl	$C_3H_6\,O_2$	„ 55° C.
ameisensaures Propyl essigsaures Aethyl propionsäures Methyl	$C_4H_8\,O_2$	„ 74° C.
ameisensaures Butyl essigsaures Propyl propionsaures Aethyl buttersaures Methyl	$C_5H_{10}O_2$	„ 93° C.

In der Benzolreihe ist die Differenz in den Siedpunkten = 24° C., in der homologen Reihe der sogenannten Alkoholradikale = 23,5° C.

Benzol	$C_6\,H_6$	80° C.
Toluol	$C_7\,H_8$	104° C.
Xylol	$C_8\,H_{10}$	128° C.
Cumol	$C_9\,H_{12}$	152° C.
Cymol	$C_{10}H_{14}$	176° C.

Propyl	$C_6\,H_{14}$	62° C.
Butyl	$C_8\,H_{18}$	109° C.
Amyl	$C_{10}H_{22}$	156° C.
Caproyl	$C_{12}H_{26}$	203° C.

Neuere Typentheorie.

3) Die Erkenntniss, dass ausser den Kohlenwasserstoffen auch sauerstoffhaltige Radikale anzunehmen seien, ferner der für die Ermittelung der Constitution der organischen Verbindungen so überaus wichtige Umstand, dass die durch die chemische Formel repräsentirte Quantität organischer Verbindungen in Dampfgestalt gleich grosse Räume erfüllen, machte die Aufstellung einer lange Jahre hindurch sehr beliebten Theorie über die Constitution der organischen Körper möglich, welche die Vorgänge der Radikaltheorie mit denen der Typentheorie vereinigt und zu gleicher Zeit mit der Classification nach Typen auch die Classification nach Reihen ermöglicht. Der Begriff des chemischen Typus wird jetzt umfassender und zugleich einfacher hingestellt, als nach der früheren Anschauungsweise. Unter Substanzen, welche demselben Typus angehören, rechnet man gegenwärtig Körper, welche dieselbe Zahl näherer Bestandtheile (Elemente oder auch zusammengesetzte Radikale) in der nämlichen Anordnung oder Gruppirung enthalten. Als Typen (primärer Art) nimmt man die vier anorganischen Körper

$$\text{Wasserstoff} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}, \text{ Wasser} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2, \text{ Ammoniak } N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \text{ u. Sumpfgas } C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

an. Der Grund, warum man dem Wasser und dem Ammoniak und den davon abgeleiteten organischen Verbindungen vorstehende Formel giebt, liegt darin, dass diese Formeln einer Condensation auf 4 Volumen entsprechen (d. i. die durch die Formel ausgedrückte Menge Substanz in Dampf- oder Gasform erfüllt den vierfachen Raum, welchen die durch O ausgedrückte Menge Sauerstoffgas einnimmt).

Obengenannte Typen sind Haupt- oder Grundtypen[1]). Die Vielfachen dieser Typen heissen multiple oder polymere (secundäre oder tertiäre) Typen, mithin

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$$

Die Radikale, welche, indem sie den Wasserstoff vorstehender Typen ersetzen, die organischen Verbindungen bilden, sind entweder ein-, zwei- oder dreiatomig (mono-, bi- oder trivalent), oder vieratomig (quadri- oder tetravalent), je nachdem sie 1, 2 oder

1) Um Wiederholungen zu vermeiden, sei auf das Seite 36 Gesagte verwiesen.

3 Atomen H äquivalent sind. Bei den Radikalen hat man eben so wie bei dem Wasserstoff, als dessen Wiederholungen viele derselben anzusehen sind, zu unterscheiden zwischen Atom und Molekül (vergl. Seite 6). Die isolirt gedachten Radikale enthalten zwei zu einem Molekül vereinigte Atome. Die Atomigkeit oder Valenz des Radikales wird wie in der anorganischen Chemie (vergl. S. 35) durch die Zeichen ', '', ''' oder '''' ausgedrückt. Das Aethyl z. B. ist ein 1atomiges Radikal mit der Formel C_2H_5 und kann je 1 At. H in Verbindungen ersetzen und sich mit 1 At. eines monovalenten Elementes zu einer gesättigten Verbindung vereinigen, im isolirten Zustande besteht es aber aus $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} = C_4H_{10}$, d. h. aus 2 zu einem Molekül verbundenen Atomen. Weitere Beispiele 1atomiger Radikale sind Amyl C_5H_{11}, Phenyl C_6H_5, Acetyl C_2H_3O, Benzoyl C_7H_5O, Cyan CN etc. Zweiatomige Radikale, welche 2 At. H in den Typen ersetzen und sich mit 2 At. eines univalenten und mit 1 At. eines bivalenten Elementes zu gesättigten Verbindungen sich vereinigen, sind beispielsweise

Succinyl	$C_4H_4O_2$
Lactyl	C_3H_4O
Aethylen	C_2H_4.

Dreiatomige Radikale, welche 3 At. H in den Typen ersetzen und gesättigte Verbindungen bilden mit

3 At. eines univalenten Elementes oder mit
1 „ eines bivalenten und 1 At. eines univalenten oder mit
1 „ eines trivalenten Elementes

sind z. B.

Citryl	$C_6H_5O_4$
Glyceryl	C_3H_5.

Die organischen Säuren sind einbasisch, zweibasisch oder dreibasisch, je nachdem sie von dem Typus H_2O, H_4O_2 oder H_6O_3 abgeleitet sind, so ist

Essigsäure	$C_2H_4O_2$	eine einbasische Säure, denn	$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	„ zwei „ „ „	$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	„ drei „ „ „	$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$

Was die wasserfreien Säuren oder Anhydride betrifft, so leitet man dieselben, wenn es sich um ein basische Säure handelte, vom Typus H_2O ab, in welchem beide H durch 2 At. eines einbasischen Säureradikales vertreten sind, so ist z. B. die wasserfreie Essigsäure $C_4H_6O_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$. Bei den Anhydriden zweibasischer Säuren sind die 2 At. H des Typus H_2O durch 1 At. eines zweiatomigen Säureradikales vertreten, so ist das Anhydrid der Bernsteinsäure nach der Typentheorie $C_4H_4O_4 \} O$.

Die Alkohole (nach der früheren Radikaltheorie Oxydhydrate der Alkoholradikale) sind ein-, zwei- oder dreiatomig, je nachdem sie von dem Typus H_2O, H_4O_2 oder H_6O_3 abgeleitet sind. So ist

ein einatomiger Alkohol der Aethylalkohol $C_2H_6O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$

ein zweiatomiger Alkohol das Glycol $C_2H_6O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$

ein dreiatomiger Alkohol das Glycerin $C_3H_8O_3 = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$

Die Aether (nach der früheren Radikaltheorie Oxyde der Alkoholradikale) sind ebenso wie die Alkohole von dem Typus H_2O und dessen Multiplen abgeleitet, aber in der Weise, dass beide At. H durch Alkoholradikale ersetzt sind, so ist der gewöhnliche Aether $C_4H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$. Die zusammengesetzten Aether (auch mit dem Namen Ester bezeichnet) sind ebenfalls Derivate des Typus H_2O, so ist der

Essigäther $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$

Bernsteinsäureäther $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Citronensäureäther $\left.\begin{matrix} C_6H_5O_4 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3$

Die Aethersäuren, welche nach der Typentheorie nur aus mehrbasischen Säuren entstehen können, sind ganz analog den sauren Salzen dieser Säuren zusammengesetzt, ist z. B.

zweifach-schwefelsaures Natrium $\left.\begin{matrix}SO_2\\Na\\H\end{matrix}\right\}O_2$, so ist Aetherschwefelsäure $\left.\begin{matrix}SO_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ werden abgeleitet

1) die Hydrüre, worunter man die Wasserstoffverbindungen der Alkoholradikale und ähnlicher Kohlenwasserstoffe versteht, so ist

$$\text{das Sumpfgas (Methylhydrür) } C\,H_4 = \left.\begin{matrix}C\,H_3\\H\end{matrix}\right\}$$

$$\text{das Benzol (Phenylhydrür) } C_6H_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$$

2) die Aldehyde oder die Wasserstoffverbindungen der einatomigen Säureradikale, so ist

$$\text{das Aldehyd der Essigsäure } C_2H_4O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$$

3) die Ketone oder Acetone lassen sich nach der Typentheorie betrachten als Producte der Umsetzung eines Hydrüres und des entsprechenden Aldehyds; sie sind abgeleitet vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, in welchem 1 H durch ein Alkoholradikal, das andere H durch ein einatomiges Säureradikal ersetzt ist, so ist z. B.

$$\text{das Aceton } C_3H_6O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$$

Vom Typus Ammoniak (sowol dem primären, als auch dem secundären und tertiären) $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ deriviren folgende Gruppen organischer Verbindungen

1) die organischen Basen, an der Stelle von H Alkoholradikale enthaltend, die, wenn sie flüchtig sind, als Amid-, Imid- und Nitrilbasen (vergl. Seite 394) unterschieden worden. Sind sie vom primären Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ abgeleitet, so heissen sie Monamine, die

vom secundären und tertiären Typus $\left(\begin{matrix} H_2 \\ H_2N_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$ und $\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3 \Big)$ dagegen abgeleiteten Diamine und Triamine. Die von dem gemischten Typus Ammoniumoxydhydrat (Ammoniak + Wasser) derivirenden organischen Basen sind nicht flüchtig. Als Beispiel eines Triamins sei angeführt das Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3$ [1])

2) die Amide deriviren vom Typus Ammoniak, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch Säureradikale ersetzt ist, z. B.

Acetamid $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Succinamid $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Citramid $\left.\begin{matrix} C_6H_5O_4 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$

3) die Imide entstehen meist (jedoch nicht stets) aus dem Typus H_3N durch Substitution von 2 At. H durch 1 At. eines zweiatomigen Säureradikales, z. B.

Succinimid $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$

4) die Nitrile, welche aus den Ammoniaksalzen vieler organischen Säuren durch Austreten von 2, 4 oder 6 Molekülen H_2O, je nachdem die Säure ein-, zwei- oder dreibasisch war, entstehen, sind die Cyanüre der Alkoholradicale und werden wohl am einfachsten vom Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ abgeleitet, in welchem 1 Atom H durch Cyan, das andere Atom H durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.

Acetonitril (Methylcyanür $C_2H_3N = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\right\}$

1) In dem Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ ist auch der Stickstoff substituirbar und zwar durch Phosphor, Arsen und Antimon, z. B. Phosphorwasserstoff $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P$ und Triäthylphosphin $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} P$.

Propionitril (Aethylcyanür) $C_3H_5N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}$

Benzonitril (Phenylcyanür) $C_7H_5N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}\right\}$

5) die Aminsäuren lassen sich ableiten von dem gemischten

$$\text{Typus}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

indem 2 At. H durch 1 At. eines zweiatomigen Säureradikales ersetzt sind, z. B.

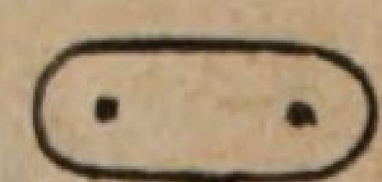
$$\text{Carbaminsäure}\ \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \qquad \text{Succinaminsäure}\ \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

Bei weitem der grösste Theil der organischen Verbindungen ist noch nicht der Art untersucht, dass auf ihn die Typentheorie Anwendung finden könnte, dazu gehören die Kohlehydrate (Zucker, Stärkemehl, Cellulose), die Eiweisskörper, die ätherischen Oele, die Harze, die Fette (nur zum Theil), die Bitterstoffe, die Glycoside und die Pigmente.

Theorie der chem. Structur.

Die Theorie der chemischen Structur, welche seit fast einem Jahrzehnd die Lieblingstheorie der modernen Chemiker geworden, bemüht sich, die Natur und die Eigenschaften der organischen Körper aus der Natur der Elemente, aus deren Werthigkeit oder Valenz zu deduciren. Die graphische Darstellung der Valenz der Elemente dient wesentlich zur Erleichterung des Verständnisses dieser Theorie, so hat ein

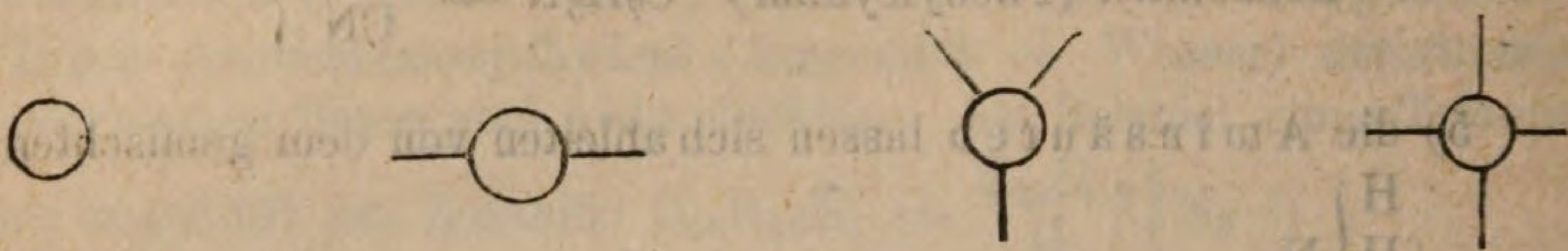
monavalentes Element wie H, Cl, I, B das Zeichen 

divalentes „ „ O und S „ „ 

trivalentes „ „ N „ „ 

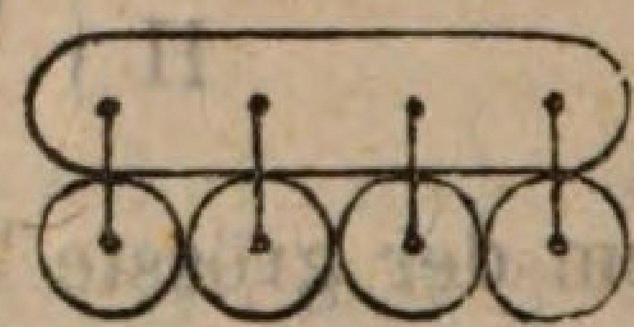
quadri- oder tetravalentes Element wie C das Zeichen 

Wie Seite 69 bereits angeführt, ist die graphische Darstellung der Valenz der Elemente auch durch folgende Zeichen üblich. In den

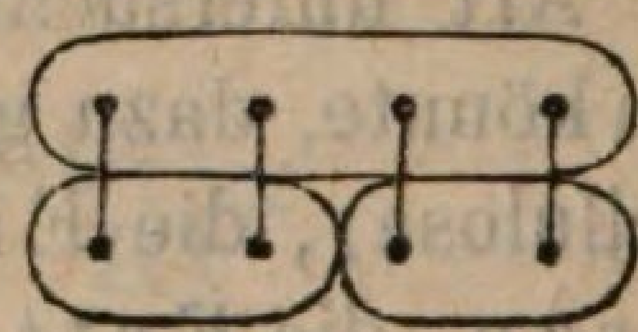


Verbindungen der organischen Chemie macht der quadrivalente Kohlenstoff den Stammkern aus; indem sich an demselben andere Atome lagern oder kettenähnlich mit denselben anknüpfen, entstehen die organischen Verbindungen. Sind bei organischen Körpern mit 1 At. C alle Verwandtschaftseinheiten (V. E.) gesättigt, so repräsentirt die Verbindung ein gesättigtes Molekül z. B.

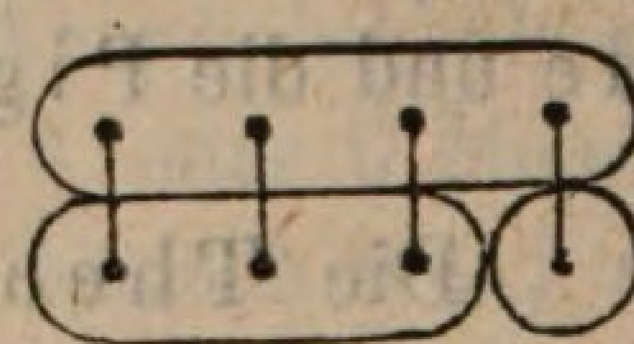
Grubengas CH_4



Kohlensäure CO_2

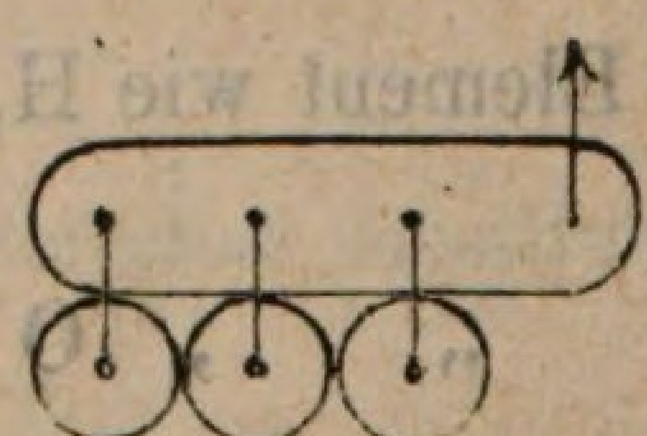


Cyanwasserstoff CNH

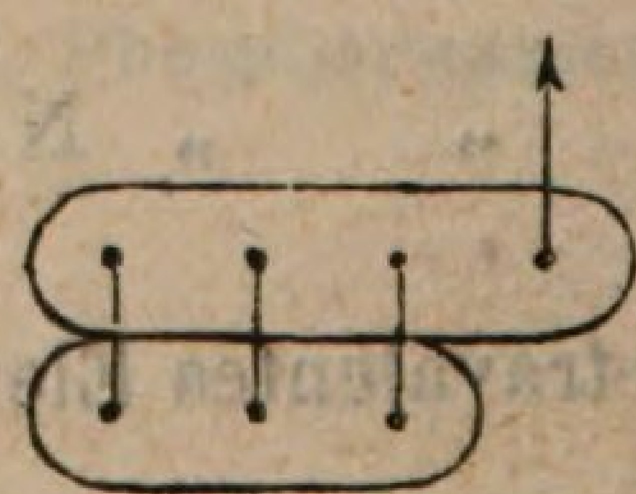


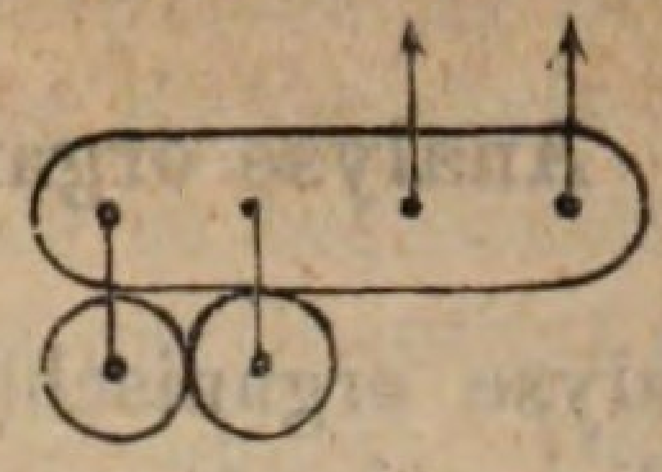
Bei einem nicht gesättigten Molekül sind dagegen nicht alle vier V. E. der Kohlenstoffe durch andere Atome gesättigt. Ein derartiges nicht gesättigtes Molekül ist ein Radikal. Als Beispiele derartiger organischen Radikale im Sinne der Theorie der chemischen Structur seien angeführt

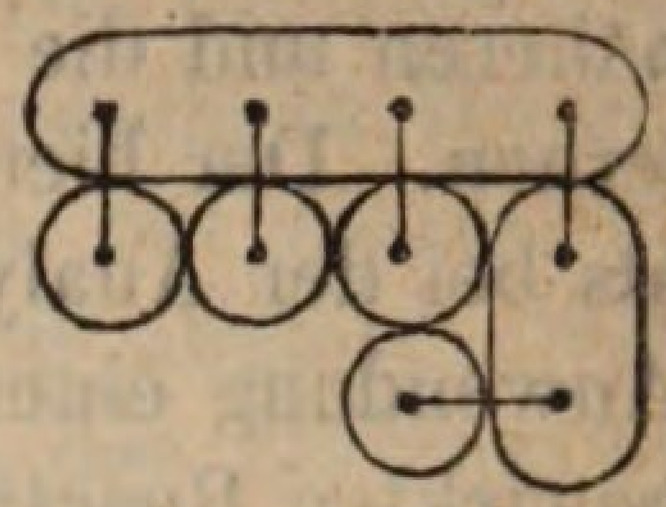
das monovalente { Methyl



das monovalente { Cyan



das divalente Methylen 

Das Methylalkohol $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \end{array}\right.$ ist graphisch ausgedrückt 

Die Maxivalenz bei 2 At. Kohlenstoff ist (vergl. Seite 68) nicht 8, sondern 6; die von 3 At. Kohlenstoff nicht 12, sondern 8; die von 4 nicht 16, sondern 10 u. s. w.

Bei der Formulirung der organischen Verbindungen nach der Theorie der chemischen Structur (hinsichtlich deren Details auf die Lehrbücher von Erlenmeyer, v. Gorup u. A. verwiesen sei), spielen den Wasserrest Hydroxyl (OH) und das Carboxyl CO. OH eine grosse Rolle (vergl. Seite 59 und 64).

Als Beispiele von sogenannten Structurformeln organischer Verbindungen seien folgende angeführt:

Alkohol	C_2H_6O oder	$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2.OH \end{array}\right.$
Essigsäure	$C_2H_4O_2$ oder	$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CO.OH \end{array}\right.$
Citronensäure	$C_6H_8O_7$ oder	$\left\{\begin{array}{l} C_6H_4.OH \\ (CO.OH)_3 \end{array}\right.$
Weinsäure	$C_4H_6O_6$ oder	$\left\{\begin{array}{l} CH(OH)_2 \\ (CO.OH)_2 \end{array}\right.$
Phenylsäure (Monoxybenzol)	C_6H_6O	oder $C_6H_5.OH$
Oxyphensäure (Dioxybenzol)	$C_6H_6O_2$	oder $C_6H_4.(OH)_2$
Pyrogallussäure (Trioxybenzol)	$C_6H_6O_3$	oder $C_6H_3(OH)_3$
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	oder $C_6H_2\left\{\begin{array}{l} (OH)_3 \\ CO.OH \end{array}\right.$

Bei der grossen Mehrzahl der in dem Folgenden beschriebenen organischen Verbindungen ist sowohl die typische, wie auch die Structurformel angeführt worden.

Analyse organischer Verbindungen.

Die Analyse organischer Verbindungen hat zum Zweck, die näheren und die entfernteren Bestandtheile dieser Körper kennen zu lernen. Der hierbei zu befolgende Gang ist aber ein ganz anderer, als bei der Analyse unorganischer Körper; während bei jener durch Anwendung einer bestimmten Anzahl von Reagentien und die dadurch bewirkten Reactionen ein Schluss auf die Natur des Körpers gezogen werden kann, ist ein ähnliches Verfahren bei diesen Körpern nicht anwendbar, da alle organischen Verbindungen fast aus gleichen Elementen bestehen, und nur die Anzahl der Moleküle und die Gruppirung der Atome die Verschiedenheit dieser Körper bedingt. Ehe man aber die Zusammensetzung eines complicirten organischen Körpers bestimmen kann, muss derselbe in seine näheren Bestandtheile zerlegt werden; dies geschieht, indem man den Körper mit verschiedenen, nicht ätzenden Lösungsmitteln, wie mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, und aus diesen Lösungen die verschiedenen Bestandtheile durch Abdampfen und Krystallisirenlassen, durch Destillation und Sublimation rein zu erhalten sucht. Als Kennzeichen für die Reinheit organischer Körper gilt bei festen Substanzen im Allgemeinen, dass derselbe krystallisirt erscheint, oder wenn dies nicht der Fall ist, mit gewissen Metalloxyden oder Salzen Verbindungen eingeht, welche stets von gleicher Zusammensetzung sind; bei festen Substanzen ist es ferner der constante Schmelzpunkt, und bei flüchtigen flüssigen Substanzen der constante Siedepunkt.

Elementaranalyse. Vermittelst der organischen Elementaranalyse wird das absolute Verhältniss der Elementaratome zwischen den Bestandtheilen, aus welchen die organische Substanz besteht, ermittelt. Die eigentlichen Bestandtheile der organischen Verbindungen sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff; durch die Elementaranalyse soll untersucht werden, wie viel Atome der genannten Substanzen in einem Moleküle der organischen Verbindung enthalten sind. Da es mit Ausnahme des Stickstoffs unmöglich ist, einen jeden dieser Körper als Element zu wägen, so sucht man die Menge derselben zu bestimmen, indem man diese Körper durch andere Elemente in Verbindungen von genau bekannter Zusammensetzung verwandelt. So verbindet man den Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlensäure; da man genau die Menge des Kohlenstoffs in der Kohlensäure kennt, so lässt sich dann auch leicht die Menge des

Kohlenstoffs in irgend einer organischen Verbindung berechnen, wenn man die Quantität der daraus erhaltenen Kohlensäure kennt. Dasselbe gilt vom Wasserstoff; um denselben zu bestimmen, wird er mit Sauerstoff zu Wasser verbunden und aus der Quantität des erhaltenen Wassers die Menge des Wasserstoffes berechnet. Die Umwandlung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure und die des Wasserstoffs zu Wasser geschieht, indem man die zu analysirende Substanz mit einem unorganischen Körper, welcher leicht einen Sauerstoff abgiebt, verbrennt; solche Körper sind das Kupferoxyd und das chromsaure Blei.

Enthält die organische Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so bestimmt man die Quantität des letzteren durch Differenz.

Hat man sich aber durch vorläufige Prüfung überzeugt, dass die organische Substanz auch Stickstoff enthalte, so bestimmt man denselben für sich, indem man ihn nach der Verbrennung, entweder als Gas in einer graduirten Röhre misst, oder ihn durch die Verbrennung mit den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden in eine constante Verbindung, in das Ammoniak, überführt und aus der Menge desselben die Quantität des Stickstoffs berechnet.

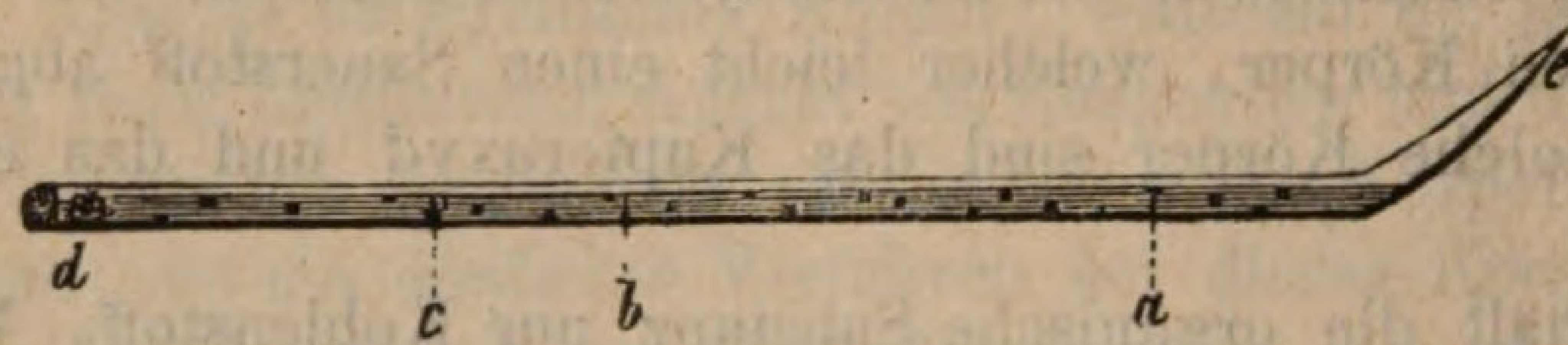
Qualitative Prüfung auf Stickstoff. Der Stickstoff lässt sich einfach in einer organischen Substanz auf folgende Weise nachweisen. Man erhitzt eine kleine Menge derselben in einem trocknen Probirglase und hält an die obere Oeffnung ein Stückchen befeuchtetes rothes und ein Stückchen blaues Lakmuspapier; wenn das rothe Papier gebläut wird, so ist Stickstoff in der organischen Verbindung enthalten; wird hingegen das blaue geröthet, so ist die Substanz stickstofffrei; bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen wird nämlich stets Ammoniak, bei der stickstofffreier Körper aber stets Essigsäure erzeugt. Eine flüchtige organische Substanz prüft man auf Stickstoff, indem man dieselbe mit Kalihydrat mengt und auf gleiche Weise in einem Probirglase erhitzt; der Stickstoff giebt sich durch Ammoniakgeruch zu erkennen. Ist in der organischen Verbindung der Stickstoff als Untersalpetersäure enthalten, so entwickelt sich beim Erhitzen, weder für sich noch mit einer starken Base gemengt, erhitzt, Ammoniak; diese Verbindungen haben aber die Eigenschaft, entweder beim Erhitzen heftig zu explodiren oder mindestens lebhaft zu verbrennen.

Gang bei der Elementaranalyse. Die jetzt gebräuchlichen, zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs dienenden Apparate bestehen aus einer Glasröhre, dem Verbrennungsrohr, aus

einem mit Chlorcalciumstückchen angefüllten, gebogenen, mit einer Kugel versehenen Glasrohr, dem Chlorcalciumrohr und dem Liebig'schen Kugel- oder Kaliapparat.

Das Verbrennungsrohr. Das Verbrennungsrohr (Fig. 59) besteht aus einem 5—8 Centimeter langen und 0,5 Centim. weiten Glasrohr,

Fig. 59.



dessen hinterer Theil zu einer aufwärts gebogenen Spitze *e* ausgezogen und verschlossen ist. In diesem vollkommen trockenen Rohr wird die ebenfalls vorher sorgfältig getrocknete und fein gepulverte Substanz, deren Gewicht bis zu einem halben Gramm und etwas darüber betragen kann, mit Kupferoxyd verbrannt. Zu dem Zwecke füllt man die Röhre mit etwas reinem Kupferoxyd bis zur Stelle *a*, bringt dann das Gemenge der zu verbrennenden Substanz mit Kupferoxyd bis ungefähr zu *b* zu, darauf etwas Kupferoxyd, das zum Ausspülen des Mörsers, in welchem man das Mengen vornahm, gedient hat und zuletzt reines Kupferoxyd von *c* bis *d* in das Verbrennungsrohr. An das Verbrennungsrohr befestigt man mittelst eines Korkes

Chlorcalciumrohr. das Chlorcalciumrohr (Fig. 60), das mit kleinen Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt und zur Aufnahme des durch die Verbrennung gebildeten Wassers dienen soll; das Chlorcalciumrohr verbindet man durch eine Röhre von vulkanisirtem

Kaliapparat. Kautschuk mit dem Kaliapparat; dieser Apparat

Fig. 60.

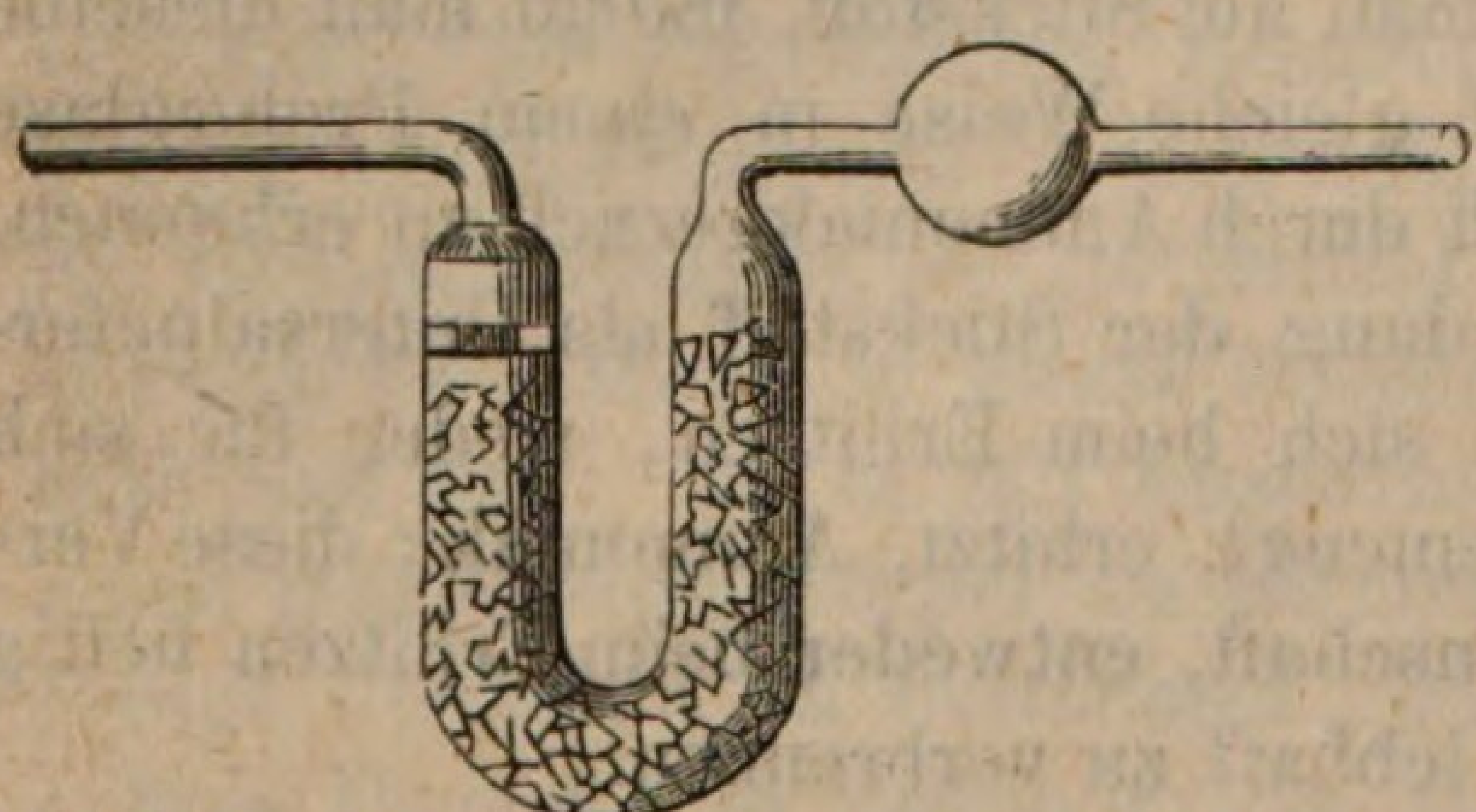
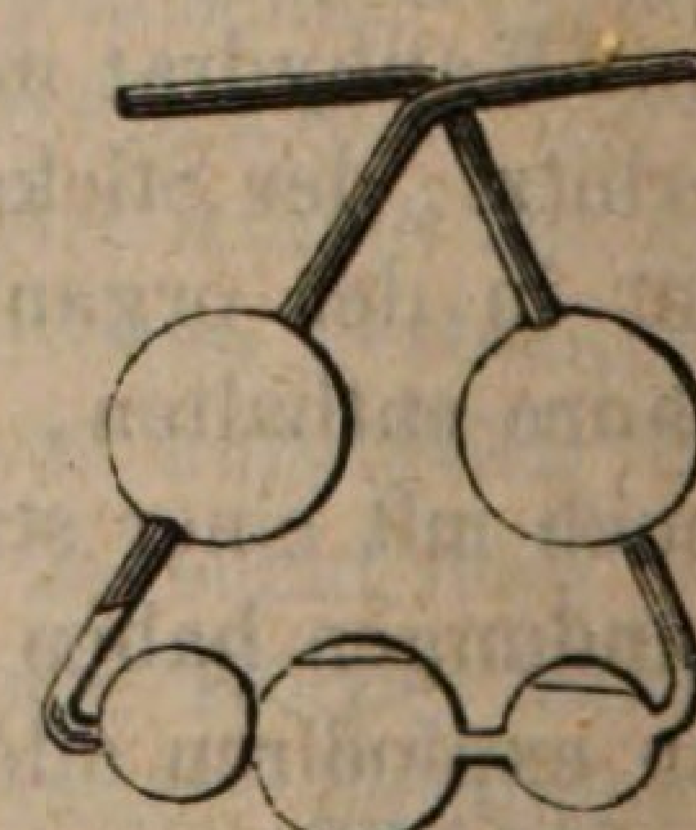


Fig. 61.



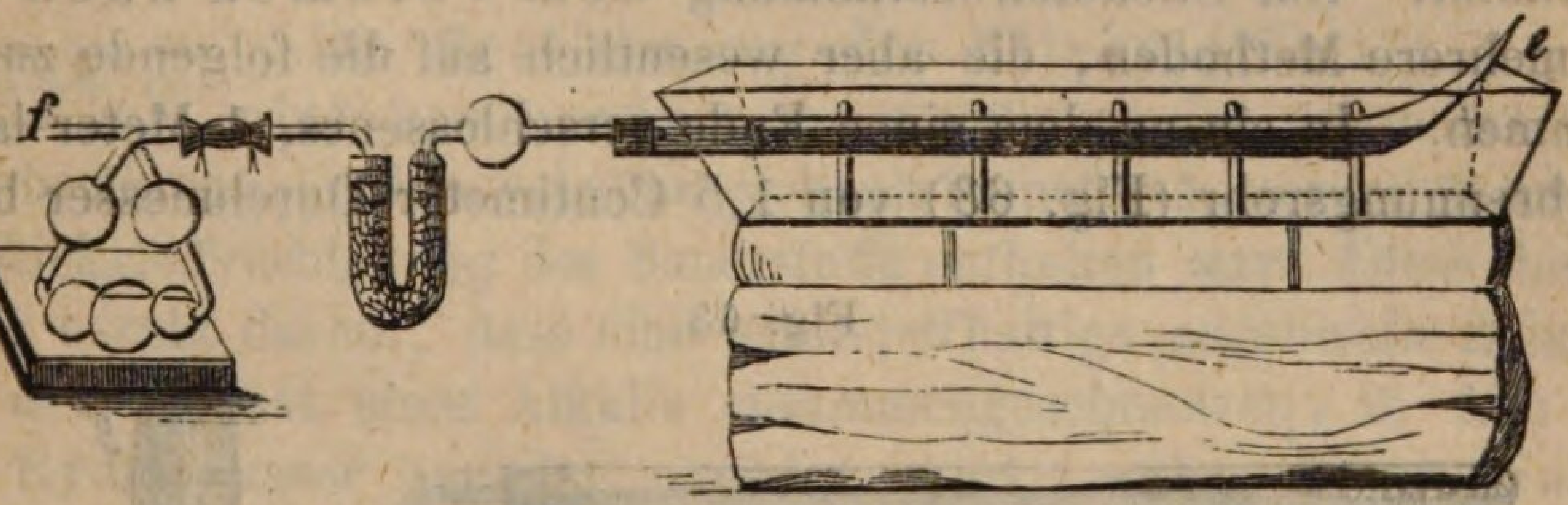
besteht, wie aus beistehender Zeichnung (Fig. 61) zu ersehen ist, aus fünf mit einander verbundenen Kugeln; derselbe wird mit einer

Kalilösung von 1,25 — 1,27 spec. Gewicht so weit angefüllt, dass die unteren Kugeln bei horizontaler Lage abgesperrt sind, dass aber über jeder noch ein kleiner luftgefüllter Raum sich befindet. Eine Kalilösung von dem angegebenen specifischen Gewichte schäumt nicht und besitzt die grösste Absorptionsfähigkeit. Das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat müssen vorher genau gewogen worden sein. Nachdem man den Apparat zusammengesetzt und in den zur Verbrennung dienenden Ofen gebracht hat, beginnt die vorsichtig gelei-

Verbrennungsapparat nach Liebig.

tete Erhitzung der Röhre mittelst glühender Kohlen, mittelst Weingeist oder mittelst Leuchtgas. Während des Erhitzens verbrennt der Wasserstoff der organischen Substanz auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds zu Wasser, und der Kohlenstoff zu Kohlensäure; beide Producte entweichen gasförmig; der Wasserdampf wird vom Chlorcalciumrohr, das Kohlensäuregas vom Kali absorbirt. Nach beendigter Verbrennung, wenn trotz des Glühens der Röhre keine Glasblasen sich mehr entwickeln und die Kalilauge in die dem Verbrennungsrohr zunächst gelegene Kugel zu steigen strebt, bricht man mittelst einer Pincette die Spitze bei *e* ab und saugt von *f*

Fig. 62.



(Fig. 62) aus einige Minuten lang Luft durch den Apparat, damit die darin noch befindliche Kohlensäure vollends absorbirt werde.

Verbrennung mit chroms. Blei.

Einige Substanzen, wie Graphit, Steinkohlen, Indig und ähnliche Körper lassen sich vermittelst Kupferoxyd nicht vollständig verbrennen. In allen diesen Fällen wendet man zur Verbrennung c h r o m s a u r e s B l e i oder K u p f e r o x y d und einen Strom S a u e r s t o f f g a s an. Das chromsaure Blei hat vor dem Kupferoxyde mehrere Vorzüge. Es ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei dem Glühen, so dass es mit der zu verbrennenden Substanz in innigere Berührung kommt als das starre Kupferoxyd; endlich hat es die Eigenschaft, in starker Glühhitze Sauerstoffgas zu entwickeln, in welchem etwa abgeschiedene Kohletheilchen verbrennen. Bei An-

wendung von chromsaurem Blei wird die Füllung der Röhre und die Verbrennung in der beschriebenen Weise ausgeführt.

Erdmann's Verbrennungsapparat.

Nach O. L. Erdmann wendet man zur Verbrennung keine an dem einen Ende ausgezogene Röhre, sondern eine an beiden Enden offene an, die mit dem, dem Chlorcalciumapparate entgegengestetzten Ende mit einem, mit Sauerstoff angefüllten Gasometer in Verbindung steht, so dass während der Verbrennung fortwährend Sauerstoff durch die Röhre strömt. Anstatt des Kohlenfeuers bedient man sich zum Erhitzen der Gaslampe.

Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumapparates giebt die Menge des Wassers, und die des Kaliapparates die Menge der Kohlensäure, aus welchen Mengen man die des Wasserstoffs und Kohlenstoffs berechnet.

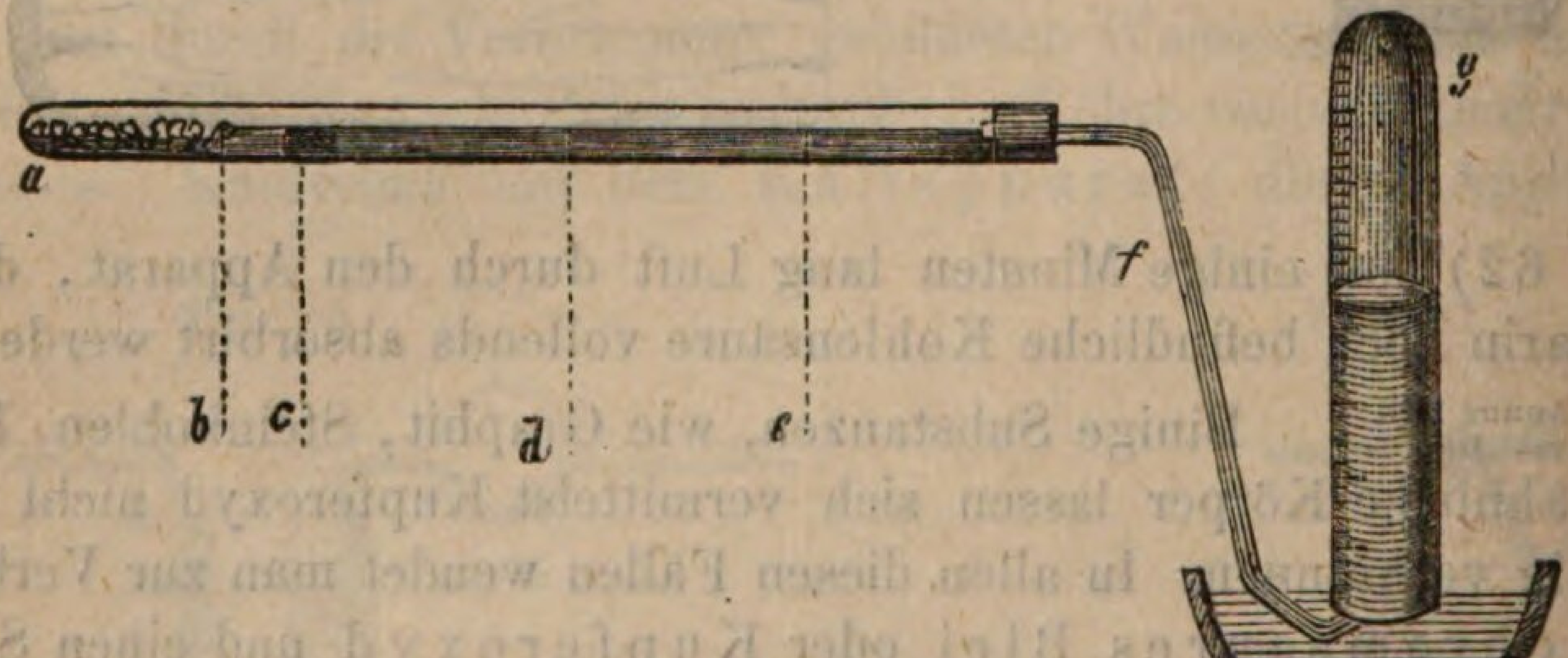
Bestimmung des Stickstoffs.

Enthält eine organische Substanz ausser Kohlenstoff und Wasserstoff nur Stickstoff, so kann derselbe durch den Verlust bestimmt werden; ist aber noch Sauerstoff vorhanden, so wird nur der letztere durch den Verlust, der Stickstoff aber entweder als

dem Volumen nach

Gas dem Volumen nach, oder als Ammoniak bestimmt. Zur Stickstoffbestimmung dem Volumen nach giebt es mehrere Methoden, die aber wesentlich auf die folgende zurückkommen. In ein an dem einen Ende verschlossenes, 1 Meter langes Verbrennungsrohr (Fig. 63) von 1,5 Centimeter Durchmesser bringt

Fig. 63.



man etwa 30 Gramme kohlensaures Blei oder doppelt-kohlensaures Natrium von *a* bis *b*, darauf reines Kupferoxyd bis *c*, dann das Gemenge der zu verbrennenden Substanz mit Kupferoxyd von *c* bis *d*, etwas Kupferoxyd und endlich Kupferdrehspähne oder Kupfer, das man durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoff erhalten

hat, bis *e*; darauf verbindet man das Verbrennungsrohr mit der Gasleitungsröhre *f*. Nachdem dies geschehen, treibt man durch Erhitzen der Stelle *a*, an welcher sich das kohlensaure Blei oder doppelt-kohlensaure Natrium befindet, alle atmosphärische Luft aus dem Apparate und beginnt darauf die Verbrennung; die entweichenden Gase fängt man unter Quecksilber in einer graduirten Röhre *g* auf, welche zum dritten Theil mit Kalilösung und übrigens mit Quecksilber angefüllt ist; Kohlensäure und Wasser werden absorbirt, während der Stickstoff in der Röhre zurückbleibt und unter Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdruckes dem Volumen nach bestimmt wird.

Das Gewicht G des erhaltenen Stickstoffgases in Grammen erhält man in der Formel:

$$G = \frac{V.(b - w)}{760.(1 + 0{,}00367\,t)} \times 0{,}0012562$$

in welcher ausgedrückt V das Volumen des Stickstoffs in Millilitern (Kubikcentimetern), b den Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur in Graden nach Celsius, w die Tension des Wasserdampfes für die Temperatur t.

Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak.

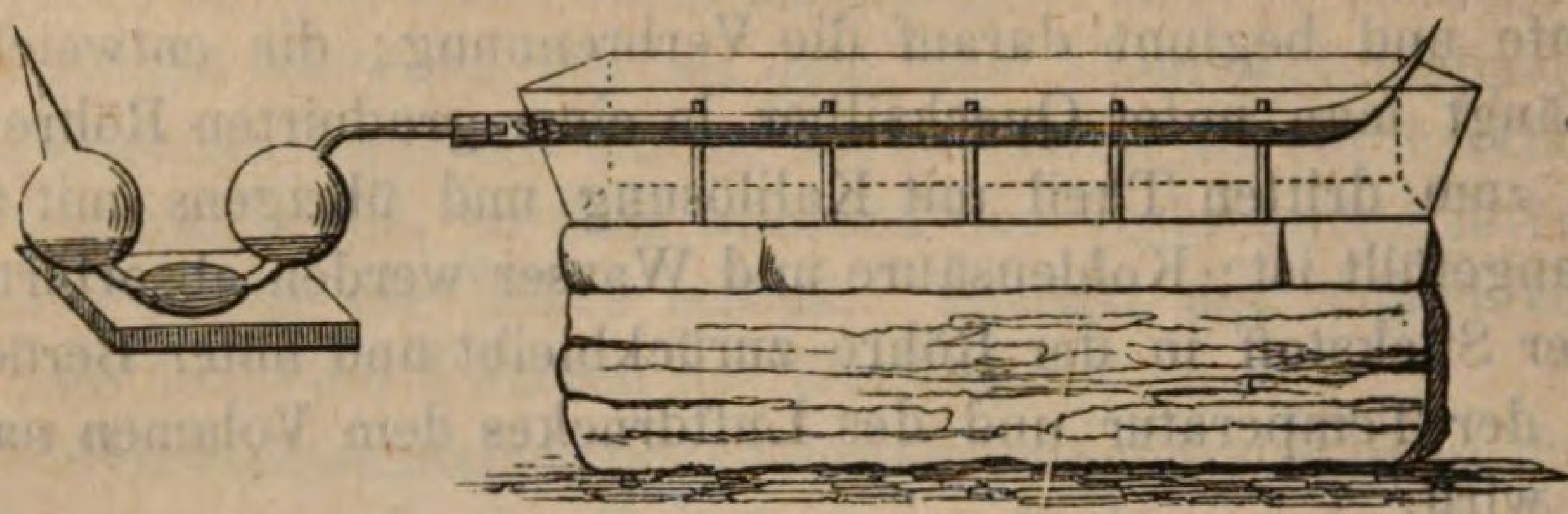
Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak kann nur dann angewendet werden, wenn der Stickstoff in der organischen Substanz nicht als Salpetersäure oder überhaupt als Stickstoffverbindung des Sauerstoffs enthalten war. Diese Bestimmung beruht darauf, dass eine stickstoffhaltige organische Substanz mit dem Hydrat eines Alkalis zusammengeschmolzen, in dem sich das Hydratwasser zersetzt, oxydirt wird, während der Wasserstoff entweicht; ist die organische Substanz stickstoffhaltig, so verbindet sich der frei gewordene Wasserstoff mit der ganzen Menge des Stickstoffs zu Ammoniak. Sehr häufig bildet sich anfänglich Cyannatrium oder Cyankalium, welches indessen bei höherer Temperatur, wenn genug Hydrat vorhanden ist, gleichfalls allen Stickstoff in Gestalt von Ammoniak abgiebt.

Methode von Will und Varrentrapp.

Die Methode der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp besteht darin, die zu verbrennende Substanz mit Aetznatronkalk zu mengen, das Gemenge in ein Verbrennungsrohr zu bringen und dasselbe ganz auf dieselbe Weise, wie bei der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung zu erhitzen. Anstatt der beiden dort angewendeten Apparate befindet sich hier ein ähnlicher, verdünnte Salzsäure enthaltender Apparat, welcher zum Auf-

faugen des Ammoniaks dient. Der ganze Apparat ist auf folgende Weise zusammengestellt:

Fig. 64.



Die Salmiaklösung wird mit Platinchlorid versetzt und aus der Menge des entstandenen Platinsalmiaks ($PtCl_4$, $2NH_4Cl$) die Menge des Stickstoffs berechnet. 100 Gewichtstheile Platinsalmiak enthalten 6,28 Theile Stickstoff. Man kann auch den Platinsalmiak glühen und aus der Quantität des zurückbleibenaen Platins die Menge des Stickstoffs berechnen. — Anstatt der Salzsäure wendet man auch eine alkoholische Lösung von Weinsäure an und bestimmt die Menge des Ammoniaks als zweifach-weinsaures Ammoniak ($C_4H_5(NH_4)O_6$).

Péligot's Methode. Nach Péligot's alkalimetrischer Methode wird die stickstoffhaltige Substanz ebenfalls mit Natron verbrannt, anstatt aber das sich entwickelnde Ammoniakgas in Salzsäure aufzufangen, leitet er es in ein bekanntes Gewicht von Schwefelsäure von genau bekannter Stärke. Péligot nimmt auf ein Liter Wasser 61,25 Grammen Schwefelsäure. Die das Ammoniaksalz enthaltende Säure wird in ein Becherglas gebracht, mit einigen Tropfen Lakmustinctur roth gefärbt und nun durch Zusatz einer titrirten Lösung von Kalk in Zuckerwasser neutralisirt, was man an der plötzlich eintretenden blauen Färbung erkennt. Es ist um so weniger Kalklösung zur Neutralisation erforderlich, je mehr Schwefelsäure schon durch das Ammoniak gesättigt war. Aus der Menge der verbrauchten Zuckerkalklösung berechnet man die Menge des in der Substanz enthaltenen Stickstoffs. Zur Berechnung muss man folgende drei Werthe kennen:

1) Die Gewichtsmenge von Ammoniak, welche 1 Vol. Schwefelsäure sättigt, was aus dem spec Gewichte der Säure bekannt ist (a);
2) die Anzahl der Raumtheile der Kalklösung, welche das gleiche Volumen Schwefelsäure neutralisirt (b);

3) die Anzahl der Raumtheile der Kalklösung, welche dasselbe Volumen Schwefelsäure nach der Absorption des Ammoniaks zur Sättigung erfordert (c).

Man hat hiernach die Gewichtsmenge des von der Schwefelsäure aufgenommenen Ammoniaks:

$$x = \frac{b - c}{b} \times a$$

Bestimmung des Schwefels, Phosphors und Chlors.

Der **Schwefel** wird in organischen Verbindungen bestimmt, indem man denselben durch Behandeln mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium, oder durch Schmelzen mit Salpeter in Schwefelsäure verwandelt und diese als schwefelsaures Barium bestimmt. Der **Phosphor** wird gleichfalls zu Phosphorsäure oxydirt. Das **Chlor** wird bestimmt, indem man die organische Substanz mit Aetzkalk erhitzt, den Rückstand mit Wasser auszieht und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt; aus der Menge des entstandenen Chlorsilbers berechnet man die Menge des Chlors.

Berechnung der Analyse.

Auf welche Weise man aus den **Resultaten einer Analyse die Formel der organischen Verbindung berechnet**, mag folgendes Beispiel zeigen. Wir verbrennen 0,512 Gr. krystallisirte Weinsäure und finden, dass die Gewichtszunahme des Kaliapparates 0,546 Gr. und die des Chlorcalciumrohres 0,187 beträgt. Diese Gewichtszunahmen geben uns die Menge der Kohlensäure und des Wassers; daraus berechnen wir die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs.

1) 0,546 Gr. Kohlensäure = 0,1638 Gr. Kohlenstoff.

$(44 : 12 = 0{,}546 : x) \quad (x = 0{,}1638)$

2) 0,187 Gr. Wasser = 0,0208 Gr. Wasserstoff.

$(18 : 2 = 0{,}187 : x) \quad (x = 0{,}0208)$

Aus diesen Zahlen ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung der krystallisirten Weinsäure:

Kohlenstoff	31,99
Wasserstoff	4,6
Sauerstoff	63,95

Wollen wir aus diesen Zahlen die Formel berechnen, so dividiren wir mit dem Atomgewicht in die Procente und dann mit dem kleinsten Quotienten in die grösseren, wir erhalten dann Zahlen, welche in demselben Verhältnisse, wie die Atome, zu einander stehen.

$$\frac{31{,}99}{12} = 2{,}66; \quad \frac{4{,}06}{1} = 4{,}06; \quad \frac{63{,}95}{16} = 3{,}99.$$

Nehmen wir den kleinsten Quotienten als Einheit an, so erhalten wir die Zahlen

$$\frac{2,66}{2,03} = 1,31; \ \frac{3,99}{2,03} = 1,96; \text{ also } 1; 1,31 \text{ und } 1,96.$$

Diese Zahlen stehen aber in demselben Verhältniss zu einander, wie die Zahlen 4 : 6 : 6. Die Formel der krystallisirten Weinsäure würde demnach sein:

$$C_4H_6O_6.$$

Diese Formel erfordert in 100 Theilen:

Kohlenstoff	32,00
Wasserstoff	4,00
Sauerstoff	64,00

Diese Zahlen kommen den durch den Versuch gefundenen sehr nahe.

Bestimmung des Molekulargewichtes. Da aus der procentischen Zusammensetzung einer Substanz kein Schluss auf das Molekül gezogen werden kann, denn die eben erwähnte Weinsäure könnte auch die Formel $C_8H_{12}O_{12}$ oder $C_{16}H_{24}O_{24}$ haben, so sucht man das Molekulargewicht durch direkten Versuch zu bestimmen. Ist die zu untersuchende Substanz eine Säure, so verbindet man dieselbe mit einer Base, z. B. mit Silberoxyd, Bleioxyd oder Baryt und verbrennt die organische Substanz; im ersten Falle bleibt metallisches Silber, im zweiten ein Gemenge von Bleioxyd mit metallischem Blei, und im dritten kohlensaures Barium zurück; aus den Gewichten der Rückstände berechnet man das Molekulargewicht der organischen Säure.

Beispiel. Will man z. B. das Atomgewicht der Weinsäure aus dem Bleisalze bestimmen, so erhitzt man eine beliebige, vorher genau gewogene Menge desselben in einem Porzellantiegel, und wägt nach dem Verbrennen wieder. Das letzte Wägen giebt die Menge des Bleioxydes + Blei; übergiesst man das Gemenge mit Essigsäure, so löst sich das Bleioxyd auf und das Blei bleibt zurück; man bestimmt die Menge desselben, berechnet die Quantität des zur Bildung von Bleioxyd erforderlichen Sauerstoffs und addirt diese Quantität zum Resultate der zweiten Wägung, wodurch man die Menge des Bleioxydes erhält. Diese Menge verhält sich nun zu der Menge der in dem Salz enthaltenen Weinsäure, wie das Molekulargewicht des Bleioxydes zu dem Molekulargewichte der Weinsäure.

1,17 Gr. weinsaures Blei (erste Wägung) geben nach dem Erhitzen (zweite Wägung) 0,719 Gr. Bleioxyd und Blei; nach dem Behandeln mit Essigsäure (dritte Wägung) 0,21 Gr. Blei; diese Menge Blei erfordert aber 0,014 Gr. Sauerstoff, um Bleioxyd zu bilden; addirt man diese Zahl zu der bei der zweiten Wägung erhaltenen, so erhält man (0,719 + 0,014) 0,733

für das Bleioxyd, das in 1,17 Gr. weinsaurem Blei mit 0,437 Gr. Weinsäure verbunden, enthalten war. Durch einfache Proportion berechnet man nun das Molekulargewicht der Weinsäure zu 132, denn:

$$0{,}733 : 0{,}437 = 223 : x$$
$$x = 132$$

Aus diesem Aequivalent folgt, dass die Formel der wasserfreien Weinsäure durch $C_4H_4O_5$, und die der krystallisirten durch $C_4H_6O_6$ ausgedrückt werden muss, denn:

$$\begin{aligned} 4C &= 48 \\ 4H &= 4 \\ 5O &= 80 \\ \hline & \quad 132 \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des Molekulargewichts der organischen Basen leitet man über eine gewogene Menge der Base trocknes salzsaures Gas; aus dem Gewicht der entstandenen salzsauren Verbindung berechnet man das Aequivalent der Base.

Beispiel. 0,6 Gr. bei 100° getrocknetes Morphium absorbiren 0,076 Gr. salzsaures Gas, so ist:

$$76 : 600 = 36{,}5 : 287{,}36$$

die Zahl 287,36 ist demnach das Molekulargewicht des Morphiums. Die Formel des Morphiums $C_{17}H_{19}NO_3$ giebt eine Zahl, welche der durch den Versuch gefundenen sehr nahe kommt, denn:

$$\begin{aligned} 17\,C &= 204 \\ 19\,H &= 19 \\ N &= 14 \\ 3\,O &= 48 \\ \hline & \quad 285 \end{aligned}$$

Auch durch Analyse des Platindoppelsalzes (salzsaures Morphium und Platinchlorid), des analogen Gold- und Quecksilbersalzes lässt sich das Molekulargewicht einer organischen Base ermitteln.

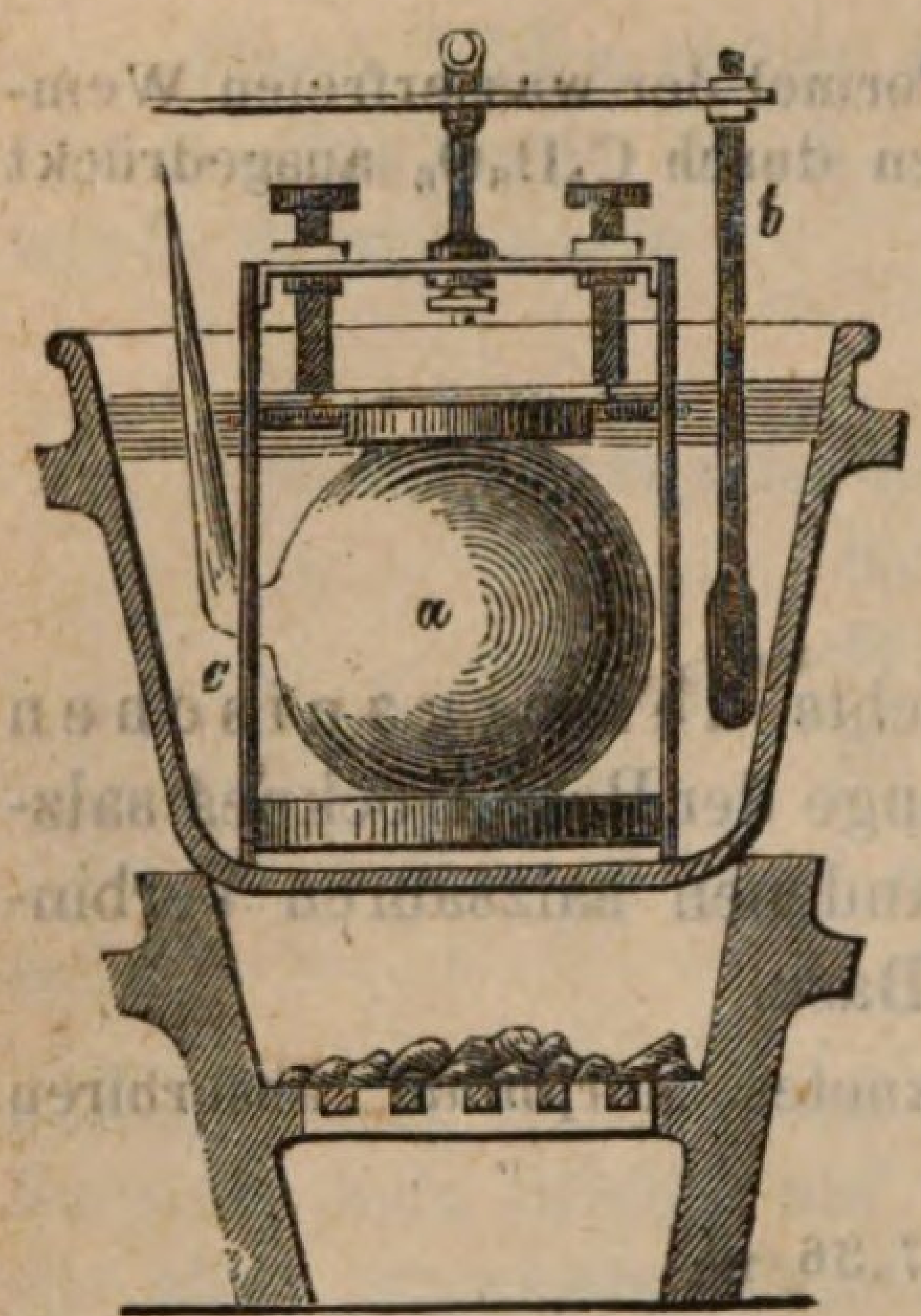
Handelt es sich um die Bestimmung des Molekulargewichtes eines indifferenten Körpers, so kann man den eben beschriebenen Weg nicht einschlagen, weil diese Art Körper keine Verbindungen eingeht. Man verfährt in diesem Falle so, dass man sie in mehrere Körper von bekanntem Molekulargewichte zerlegt, oder sie durch Agentien in Verbindungen von bekanntem Molekulargewichte überführt, zu welchen sie in einer nahen Beziehung stehen.

Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger, organischer Verbindungen.

Oft kommt es vor, dass man zur Controle des Molekulargewichtes der Formel flüchtiger organischer Verbindungen das spec. Gewicht des Dampfes (die Dampfdichte) bestimmt. Um die Dampf-

dichtigkeitsbestimmung auszuführen, nimmt man einen Gasballon *a*, wie ihn Fig. 65 zeigt, und wägt denselben mit trockner Luft angefüllt, erwärmt ihn und taucht ihn darauf mit seinem ausgezogenen Ende in die Flüssigkeit, die man dem Versuch unterwerfen will. Während des Erkaltens tritt ein Theil der Flüssigkeit in den Ballon ein. Nachdem dies geschehen ist, befestigt man den Ballon in einem Gefäss *c* mit Wasser, Oel, Chlorzinklösung oder einer leichtflüssigen Metalllegirung angefüllt, und erhitzt die Flüssigkeit in *c* bis einige Grad über den Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz. Wenn der Dampf aus der Spitze des Ballons auszuströmen aufhört, schmilzt man die Spitze vor dem Löthrohre zu. Das Thermometer dient zur Bestimmung der Temperatur, die genau notirt wird. Eben so wird auch der Barometerstand aufgezeichnet. Nachdem der Ballon aus der Flüssigkeit entfernt worden und abgekühlt ist, wägt man ihn von Neuem, bringt das ausgezogene Ende unter Quecksilber und bricht die Spitze desselben ab. Da durch das Abkühlen der Dampf verdichtet worden ist, befindet sich in dem Ballon ein luftleerer Raum, das Quecksilber strömt also mit Heftigkeit ein und füllt den Ballon gänzlich an. Misst man darauf das Quecksilber in einer graduirten Röhre, so kennt man die Capacität des Ballons und hat demnach alle Bedingungen zur Berechnung der Dampfdichte.

Fig. 65.



Nehmen wir an, wir hätten die Dampfdichte des Aethers bestimmen wollen. Der Ballon mit Luft habe gewogen 200 Gramme und der bei 45° C. Temperatur und bei einem Luftdrucke von 750 Millimeter zugeschmolzene Ballon 200,857 Gramme. Die Capacität des Ballons betrage 0,556 Liter. Der mit Luft angefüllte Ballons enthält demnach 0,556 Liter Luft, die 0,722 Gramme wiegen. Zieht man dieses Gewicht von dem des mit Luft angefüllten Ballon ab, so bleibt für die Tara des Ballons 199,278 Gramme. Daraus berechnet sich für das Gewicht des Dampfes 1,579 Gramme.

0,556 Liter Aetherdampf bei 45° und 750 Millimeter Barometerstand wiegen folglich 1,579 Gramme. Das Volumen dieses

Gewichtes ist bei 750 Millimetern Barometerstand = 0,556 Liter und bei 0° = 0,470 Liter. Da nun 0,470 Liter Aetherdampf bei 0° und gewöhnlichem Luftdrucke 1,579 Gramme wiegen, so wird das Gewicht eines Liters unter denselben Umständen = 3,36 Gramme sein. Dividiren wir diese Zahl durch das Gewicht eines Liters Luft = 1,299 Gramme, so erhält man als Quotienten die Zahl 2,594 für die Dichte des Aetherdampfes.

Berechnung der Dichte des Aetherdampfes.

Nimmt man für den Kohlenstoff an, 1 Atom desselben entspreche 2 Volumen Dampf und das specifische Gewicht des letzteren sei 0,831, so berechnet sich das theoretische specifische Gewicht des Aetherdampfes zu 2,56, eine Zahl, welche mit der durch den Versuch gefundenen ziemlich übereinstimmt. Die Formel des Aethers ist $C_4H_{10}O$ folglich:

4	Atom	Kohlenstoff	entsprechen	8 Vol.	Dampf	8.0,831 = 6,648
10	„	„	„	20 „	„	20.0,693 = 1,386
1	„	„	„	2 „	„	2.1,108 = 2,216
					Summe dieser Gewichte	10,250

Mit dem durch den Versuch gefundenen specifischen Gewichte stimmt die Annahme einer Condensation auf 4 Vol. mithin

$$\frac{10,250}{4} = 2,56.$$

Specielle organische Chemie.

I. Stoffe von allgemeiner Verbreitung.

Cellulose $C_6H_{10}O_5$.

Cellulose. Die Cellulose oder die Pflanzenfaser ist derjenige Stoff, welcher die Zellenwände der Vegetabilien von den niedrigsten Classen der Kryptogamen an bis zu den höchsten Familien der Phanerogamen bildet. Sie findet sich auch (als Tunicin) in den niederen Thierklassen häufig verbreitet, so als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten und der Muskeln der Krebse, Maikäfer. In grösster Menge findet sie sich im Holze und bildet die Holzfaser. Das Holz besteht zum grössten Theile aus Cellulose, die, je nach dem Alter und der Art des Holzes, mit einer grösseren oder geringeren Quantität der incrustirenden Substanz (Lignon, Lignin) überzogen ist. In den Pflanzen ist die Cellulose nicht rein, sondern mit Xylogen, Pigmenten, Extractivstoffen, Harzen, Salzen etc. gemengt. Wenn man die Cellulose verbrennt, so sind es die letzteren als unorganische Bestandtheile, welche die Asche bilden. Man erhält die Cellulose in reinem Zustande, wenn man Holzfaser in Gestalt von Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren, Chlorwasser und Alkalien behandelt, welche die fremden Bestandtheile ausziehen, die Cellulose aber nicht angreifen. Die Cellulose ist isomer mit der Stärke, dem Dextrin, dem Arabin und dem Inulin. Die Cellulose im reinen Zustande ist von weisser Farbe, geruch- und geschmacklos und etwas schwerer als Wasser; sie löst sich weder in Wasser, Alkohol und Aether, noch in verdünnten Säuren und Alkalien. Schmelzendes Kaliumhydroxyd verwandelt die Cellulose unter Wasserstoffentwickelung in oxalsaures

Kalium. Starke Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, verwandeln die Cellulose zuerst in Papyrin (vegetabilisches Pergament, wie es im Pergamentpapiere auftritt), dann in Dextrin und endlich in Dextrose (Glycose), Salpetersäure verhält sich ähnlich; durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung wird Oxalsäure erzeugt. Concentrirte Salpetersäure bildet mit dem Zellenstoff *Pyroxylin*. Chlorzink verhält sich concentrirter Schwefelsäure ähnlich. Viele Arten der Cellulose lösen sich in Kupferoxyd-Ammoniak und werden aus dieser Lösung durch Säuren, Gummi, Zucker und Alkalisalze wieder amorph gefällt. Die oben erwähnte incrustirende Substanz ist dem Zellenstoff ähnlich, jedoch in ihrer Zusammensetzung von demselben unterschieden. Der Uebergang von der Cellulose zur Stärke bildet eine Substanz, die in den Samenlappen mehrerer Pflanzen beobachtet worden ist; diese Substanz wurde Amyloïd genannt; sie hat die Eigenschaft, von Jod gebläut zu werden. Aus dieser Substanz soll zum Theile das Pergamentpapier bestehen. Nach J. Erdmann (1868) ist die Cellulose in den verholzten Pflanzentheilen nicht frei vorhanden, sondern mit anderen Körpern verbunden. Reines Tannenholz hat die Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$ und liefert beim Kochen mit Salzsäure neben Dextrose Lignose $C_{18}H_{26}O_{11}$, aus welcher erst durch Kochen mit sehr verdünnter Salpetersäure Cellulose sich bildet. Durch Schmelzen der Lignose mit Kaliumhydroxyd erhält man Oxyphensäure (Dioxybenzol) $C_6H_6O_2$. Das Tannenholz wäre hiernach eine Art Aether der Cellulose, der neben Cellulose eine zuckerbildende Gruppe und eine der aromatischen Reihe angehörige Gruppe enthält.

Anwendung der Cellulose.

Die Cellulose wird, wenn sie in nicht vollkommen ausgebildetem Zustande, wie in dem isländischen Moose, vorhanden ist, als Nahrungsmittel wie die Stärke angewendet. In langen Fäden oder Büscheln bildet sie die Lein- und Hanffaser, die Brennesselfäden und die Baumwolle, welche Substanzen zur Fabrikation der Gespinnste und Gewebe, des Papiers, der Schiessbaumwolle und des Collodiums dienen. Die Anwendung der Cellulose als Holz ist bekannt.

Pyroxylin.

Das Pyroxylin (*Schiessbaumwolle*) ist meist Trinitrocellulose $C_6 \left.\begin{matrix} H_7 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_5$ (jedoch auch Tetra- und Pentanitrocellulose) und hat das Ansehen gewöhnlicher Baumwolle; sie ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich, schwer löslich in reinem Aether, leicht löslich in alkoholhaltigem Aether und Essigäther. Das getrocknete Pyroxylin hat die Eigenschaft, durch Schlagen zu detoniren, und erhitzt oder angezündet, augenblicklich, ohne Rück-

stand zu hinterlassen, zu verbrennen. Man stellt das Pyroxylin dar, indem man in ein Gemenge von 60 Th. starker Salpetersäure und 50 Th. concentrirter Schwefelsäure Baumwolle eintaucht, und dieselbe 15—20 Minuten in dem Säuregemisch lässt, darauf daraus entfernt, mit Wasser auswäscht, bis das ablaufende nicht mehr sauer reagirt, dann auspresst und endlich in einem Trockenapparat bei 40 bis 50° trocknet. Das Pyroxylin findet bekanntlich als Surrogat des Schiesspulvers Anwendung; da sich aber unter den Verbrennungsprodukten salpetrige Säure und Wasser finden, die zum Theil das Metall des Geschützes oder Gewehres angreifen, theils wegen der Feuchtigkeit den Schuss unsicher machen, so ist es hauptsächlich nur zum Sprengen angewendet worden. Es hat auch den Nachtheil, beim Aufbewahren sich zu zerzetzen. — Eine Auflösung einer Art Pyroxylins in alkoholhaltigem Aether ist unter dem Namen Collodium als Klebmittel in der Chirurgie und zur Erzeugung feiner Häutchen, wie z. B. Behufs der Darstellung kleiner Aërostaten und in der Photographie zur Herstellung der sogenannten Collodiumbilder angewendet worden. Durch gleiches Behandeln mit dem oben erwähnten Säuregemisch ist es gelungen, Papier, Holzfaser, Zucker, Stärke und Mannit explosiv zu machen.

Stärkmehl $C_6H_{10}O_5$.

Vorkommen der Stärke.

Das Stärkmehl findet sich im Pflanzenreiche allgemein häufig verbreitet; in grösserer Menge kommt es in den Cerealien, den Leguminosen, dem Stamme mehrerer Palmen etc. vor. Es findet sich nur im Inhalt der Zellen, besonders im Holzkörper (im Winter), in der Wurzel, in Knollen und im Samen. Während der Vegetation, besonders beim Keimen, verschwindet die Stärke und geht durch die Einwirkung eines eigenthümlichen Stoffes, der Diastase, in Dextrin und Zucker über. (Weizenmehl enthält gegen 60 Proc., Erbsen enthalten 40 Proc., Kartoffeln 16 bis 23 Proc. Stärkemehl).

Eigenschaften der Stärke.

Die Stärke oder das Amylum besteht aus glänzenden, weissen, zwischen den Fingern knirschenden Körnchen. Unter dem Mikroskop erscheinen diese Körnchen meist eiförmig und zeigen in der Mitte einen Kern, der mit con-excentrischen Schichten umgeben ist. Die Form, Structur und Grösse der Kügelchen ist je nach der Pflanze, aus welcher man die Stärke gewonnen hat, sehr ver-

schieden. Die Grösse dieser Körner differirt von 0,022 (Reis) bis 0,182 (Kartoffel) Millimeter im Durchmesser. Ihr spec. Gewicht = 1,53. In kaltem Wasser sind die Kügelchen nicht löslich. Mit heissem Wasser übergossen quellen dieselben auf; es platzen die Schichten, die schwammige, voll Wasser gesogene Masse bildet den Kleister. Bringt man den Kleister auf Löschpapier, so zieht sich das Wasser in dasselbe und es bleibt die Stärke zurück. Der Kleister besteht daher nicht aus einer Auflösung der Stärke im Wasser. Wenn man Stärke mit starker Kalilauge übergiesst, so bildet sich eine gallertartige, in Wasser lösliche Verbindung, aus der die Stärke durch Säuren wieder abgeschieden wird. In Kupferoxyd-Ammoniak ist die Stärke unlöslich. Behandelt man Stärke mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich ebenfalls eine Gallerte, aus welcher sich durch Wasser eine explosive Verbindung, das Xyloïdin abscheidet, von welchem unten die Rede sein wird. Mit Jod verbindet sich die Stärke zu einer blauen Verbindung, der Jodstärke, mit Brom zu einer braunen, der Bromstärke. Eine mit Jod blaugefärbte Stärkelösung verliert ihre Farbe, wenn sie bis nahe zum Sieden erhitzt wird, beim Erkalten kommt die Farbe wieder zum Vorschein; wird das Erhitzen mehrere Mal wiederholt, so bleibt die Verbindung auch nach dem Erkalten farblos. Diese Entfärbung beruht auf der Bildung von farblosem Jodwasserstoff und farbloser Jodsäure. Die Stärke wird aus ihrer wässerigen Lösung durch Kalk- und Barytwasser sowie durch Alkohol gefällt. Die Stärke verbindet sich in Form von Kleister mit einer siedenden Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig). Verdünnte Salpetersäure verwandelt die Stärke beim Sieden in Oxalsäure. Durch die Einwirkung verdünnter siedender Schwefelsäure bildet sich aus der Stärke Dextrin und dann Dextrose (Traubenzucker); dasselbe geschieht durch Malzextrakt[1]). Je nach der Pflanze, die Stärke liefert, unterscheidet man mehrere

[1]) Die von Musculus ausgesprochene Ansicht, die Stärke werde durch Malz (Diastase) und bei der ersten Einwirkung verdünnter Säuren zersetzt nach der Gleichung:

$$\underbrace{3\,C_6H_{10}O_5}_{\text{Stärke}} + 2\,H_2O = \underbrace{2\,C_6H_{10}O_5}_{\text{Dextrin}} + \underbrace{C_6H_{14}O_7}_{\text{Dextrose}}$$

steht mit der Praxis der Spiritusfabrikation nicht im Einklang, nach welcher mindestens 85 Proc. des Stärkemehls der Kartoffeln (nicht wie nach obiger Gleichung 33 Proc.) in Alkohol übergehen.

Arten von Stärkemehl, die sich wohl durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden, die chemischen Eigenschaften aber sämmtlich gemein haben. Diese verschiedenen Arten von Stärke sind: Das Weizenstärkemehl, das Kartoffelstärkemehl, die Tapioka von *Jatropha manihot*, das Pfeilwurzelmehl oder Arrow-root von der *Maranta indica* und der Sago von der Sagopalme.

Gewinnung der Stärke.

Um aus den Cerealien die Stärke abzuscheiden, wird das Getreide grob gemahlen und mit Wasser eingeweicht, bis die geschrotenen Körner mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerdrückt werden können. Darauf werden die Körner mit Wasser in Säcken so lange zerdrückt, als das Wasser noch trübe durchläuft. Aus der trüben Flüssigkeit setzt sich mit der Zeit das Stärkemehl mit Kleber verunreinigt ab; indem man die Flüssigkeit einige Zeit lang auf dem Satze stehen lässt, tritt Gährung ein, durch welche ein kleiner Theil des Stärkemehls in Milchsäure verwandelt und der Kleber gelöst wird. Das durch nochmaliges Waschen mit Wasser gereinigte Stärkemehl wird getrocknet. — Die Darstellung der Stärke aus den Kartoffeln geschieht dadurch, dass man die Kartoffeln zerreibt und auf einem Haarsiebe mit Wasser knetet, bis das Wasser farblos abläuft. Aus dem Wasser setzt sich die Stärke schnell ab. In neuerer Zeit stellt man viel Stärke aus Reis und aus Mais dar.

Anwendung der Stärke.

Die Stärke ist eine der nützlichsten Substanzen, sie ist das gebräuchlichste Nahrungsmittel, das wir in Form von Brot und den sogenannten Mehlspeisen geniessen. Sie bildet ferner denjenigen Körper, aus welchem sich durch die Einwirkung gewisser Agentien Traubenzucker und Alkohol erzeugt; sie ist also das Rohmaterial zur Erzeugung von Bier, Branntwein, Wein u. s. w. Die Stärke wird ausserdem als Substanz angewendet als Kleister zum Stärken der Wäsche, zum Leimen des Papiers, zum Appretiren, zur Darstellung des Dextrins u. s. w.

Xyloïdin.

Das Xyloïdin $C_6H_9NO_7 = \left.\begin{matrix} C_6H_9O_4 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O$ (?) entsteht durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Stärke. Es bildet sich eine Lösung, aus welcher Wasser das Xyloïdin ohne Gasentwickelung fällt. Es erscheint als weisses, völlig geschmackloses Pulver, das sich in siedendem Wasser erweicht und zusammenbackt, ohne sich aufzulösen. Bis auf 180° erhitzt oder durch einen Schlag detonirt es unter Hinterlassung von Kohle. Bei der trocknen Destillation geht eine Essigsäure haltende Flüssigkeit

über und es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle zurück. Mit Eisenchlorür entwickelt es Stickoxyd und bildet sogenannte lösliche Stärke $C_6H_{10}O_5$, die auch beim Behandeln von Stärke mit Chlorzink sich bildet.

Dextrin. Das Dextrin $C_6H_{10}O_5$ kommt im Pferdefleische und im Blute der Herbivoren vor und entsteht aus der Stärke durch Erhitzen bis auf 150°, durch die Einwirkung höherer Temperatur, von Säuren und von Malz (Diastase). Beim Kochen von Gummi mit verdünnter Schwefelsäure entsteht gleichfalls Dextrin. Es erscheint als eine amorphe, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, die sich im Wasser leicht löst, in absolutem Alkohol und Weingeist von 80 Proc. aber unlöslich ist. Beim Behandeln mit Salpetersäure giebt das Dextrin Oxalsäure und keine Schleimsäure, es wird ferner aus seinen Lösungen durch basisch-essigsaures Blei erst nach Zusatz von Ammoniak nicht gefällt. Durch beide Reactionen unterscheidet es sich von dem Gummi. Durch Jod wird es nicht blau, sondern schwach amaranthroth gefärbt. Durch Barytwasser wird es nicht gefällt. Das Dextrin kann durch Hefe nicht in Gährung gebracht werden, durch Diastase und verdünnte Säuren wird es aber in Dextrose übergeführt. Seinen Namen hat das Dextrin von seiner Eigenschaft, die Polarisationsebene beträchtlich nach rechts (*dexter*) abzulenken. — Man stellt das Dextrin dar, indem man 100 Th. Stärkemehl, 20 Th. Schwefelsäure und 28 Th. Wasser bis auf 93° erhitzt und die Lösung nach dem Filtriren mit Alkohol fällt oder indem man Stärkemehl mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet, und dann zur Trockne verdampft. Im Grossen neutralisirt man die Schwefelsäure durch Kreide und dampft die vom schwefelsauren Calcium abfiltrirte Lösung zur Trockne ein. Das durch Rösten der Stärke dargestellte unreine, bräunliche Dextrin führt den Namen Leiocom oder Stärkegummi. Das Dextrin ist ein Bestandtheil des Bieres und Brotes; es findet ferner Anwendung anstatt des arabischen Gummi in der Kattun- und Seidendruckerei als Verdickungsmittel, in der Appretur u. s. w.

Ausser der gewöhnlichen Stärke finden sich in einigen Pflanzen zwei besondere Stärkemehlarten, die sich von jener wesentlich unterscheiden. Diese Stärkemehlarten sind das Inulin, das Lichenin. Das Paramylon ist eine im Thierreich sich findende Stärkemehlart.

Inulin. Das Inulin oder Alantstärkemehl $C_6H_{10}O_5$ findet sich in der Alantwurzel (*Inula Helenium*), in den Wurzel-

knollen der Georginen (*Dahlia variabilis*), des Erdapfels, (*Helianthus tuberosus*), des Löwenzahns und in der Wurzel der meisten Syngenesisten, ausserdem soll es in gewissen Flechten enthalten sein. Es erscheint als ein weisses amorphes Pulver, ist ohne Geruch und Geschmack, klebt an den Zähnen und an feuchtem Papier, zertheilt sich in kaltem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit und löst sich in kochendem Wasser vollständig, jedoch ohne Kleister zu bilden. Aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten wieder unverändert aus. Durch längeres Kochen mit Wasser geht das Inulin in nicht krystallisirbaren und linksdrehenden Zucker (Levulose) über. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es kein Xyloïdin, mit verdünnter bildet sich Oxalsäure und Zuckersäure. Durch Jod wird das Inulin vorübergehend gelb oder braun gefärbt. Mit Alkalien behandelt bildet es eine eigenthümliche Säure, die Glucinsäure, bei Zutritt der Luft Apoglucinsäure. In Kupferoxyd-Ammoniak ist es löslich. — Man erhält das Inulin aus den Wurzeln, indem man dieselben mit Wasser auskocht, aus der Lösung scheidet sich das Inulin beim Erkalten aus. Aus dem Alantwurzelextract erhält man das Inulin durch Ausziehen mit kaltem Wasser. Marquart nennt das auf kaltem Wege ausgeschiedene Inulin Synantherin, das aus der siedenden Lösung aber Sinistrin, weil letzteres die Polarisationsebene nach links dreht.

Lichenin. Das Lichenin oder das Moos- oder Flechtenstärkemehl $C_6H_{10}O_5$ kommt in der isländischen Flechte (*Cetraria islandica*) und in vielen anderen Flechtenarten vor; es ist nicht wie die gewöhnliche Stärke in den Zellen abgelagert, sondern bildet eine homogene, zwischen den Zellen vertheilte, aufgequellte Masse. Das durch Kochen gelöste Lichenin wird durch Jod *braun* oder *grünlich* gefärbt. Die aus der Lösung durch Alkohol gefällte Substanz wird durch Jod gebläut. Das Lichenin unterscheidet sich von der gewöhnlichen Stärke dadurch, dass es sich mit Wasser in zwei verschiedenen Zuständen verbindet. In ihrem natürlichen Zustande wird die Moosstärke durch Jod gebläut und quillt in kaltem Wasser nur auf, in heissem löst sie sich und bildet eine Gallerte, durch welche Jod nicht mehr gebläut wird; wird der Gallerte durch Alkohol das Wasser entzogen, so geht die Moosstärke in ihren natürlichen Zustand über. Durch längere Zeit fortgesetztes Kochen verliert sie ihre Eigenschaft zu gelatiniren gänzlich. — Aus der isländischen Flechte erhält man das Lichenin, indem man derselben zuerst durch Behandeln mit kohlensaurem Kali einen bitteren Stoff entzieht und

dann mit Wasser auskocht. — Die Licheningallerte wird als Nahrungs- und als Arzneimittel angewendet.

Paramylon. Das **Paramylon**, die Thierstärke oder das Infusorienstärkemehl $C_6H_{10}O_5$ findet sich in der Infusorienart *Euglena viridis* und bildet blendend weisse Körner, die sich weder in Wasser noch in verdünnten Säuren und Ammoniak auflösen, durch Kochen mit rauchender Salzsäure, nicht aber durch Diastase in gährungsfähigen Zucker verwandelt werden, durch Erhitzen bis auf 200° in einen geschmacklosen gummiartigen Körper übergehen, und beim Behandeln mit Salpetersäure viel Oxalsäure bilden. Jod färbt das Paramylon nicht. — Behufs der Darstellung werden die Infusorien mit Aether und Weingeist, und darauf durch ein siedendes Gemenge von Weingeist und Salzsäure ausgezogen; der Rückstand wird mit Wasser angerührt und durch ein baumwollenes Tuch geseiht; aus der durchlaufenden Flüssigkeit setzen sich die Körner ab.

Diastase. Die **Diastase** ist ein hypothetischer Stoff, den man als den Träger der zuckerbildenden Eigenschaft eines Malzauszuges betrachtet und der sich beim Keimen der Getreidearten und der Kartoffeln bilden soll. Es ist aber wahrscheinlicher, diese zuckerbildende Eigenschaft dem veränderten Kleber oder einer ähnlichen Proteïnsubstanz, als einem Stoff zuzuschreiben, der noch niemals isolirt dargestellt worden ist und für dessen Vorhandensein keine Thatsachen sprechen. In Umsetzung begriffenes Eiweiss, ferner Speichel und pankreatischer Saft bewirken ebenfalls die Umwandelung der Stärke in Zucker.

Gummi.

Vorkommen des Gummi. Das **Gummi** ist ein sehr verbreiteter Pflanzenbestandtheil; wahrscheinlich bildet es sich durch Umbildung von Zellenstoffmembranen und Amylüm und schwitzt durch die Wände der Zellen hindurch aus. Zuweilen sammelt es sich in solcher Menge an, dass es ausfliesst, wenn die Rinde aufspringt; dies ist z. B. bei den Kirschbäumen der Fall. Von den natürlichen Gummisorten unterscheidet man besonders zwei Arten, welche beide mit Wasser schleimige Flüssigkeiten bilden, aus denen sie durch Alkohol gefällt werden; diese beiden Gummisorten unterscheiden sich aber dadurch von einander, dass die eine sich im Wasser löst, die andere nur darin aufquillt. Die erste Art ist das **Arabin** oder **Acacin**, die zweite

aufquellende wird durch die beiden Substanzen Bassorin und Cerasin gebildet.

Arabin. Das Arabin oder Acacin $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$. Das Gummiarabicum, welches aus mehreren Acaciensorten ausfliesst, z. B. der *Acacia vera, A. arabica, A. Senegal*, und an der Luft erhärtet, enthält das Arabin in Gestalt von arabinsaurem Kalk. Es bildet eine weisse, feste, durchscheinende, amorphe Masse, die ohne Geruch, von fadem Geschmack, sich nicht in Alkohol, leicht aber im Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit (*mucilago gummi arabici*) löst. Das spec. Gewicht des Arabins = 1,4—1,9. Im reinen Zustande erweicht es bei 182° und lässt sich in Fäden ziehen; bei stärkerer Hitze bläht es sich auf und wird gänzlich zersetzt. Gegen die Alkalien und die alkalischen Erden verhält sich das Gummi als schwache Säure, so wie es auch als reines Arabin sauer reagirt und Kohlensäure aus Sodalösung auszutreiben vermag. Die wässerige Lösung des durch Lösen von arabischen Gummi erhaltenen Arabins (Arabin-Kalkes) wird nach einiger Zeit durch kieselsaures Kalium, sogleich durch basisch essigsaures Blei und salpetersaures Quecksilber weiss gefällt. Boraxlösung und eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd geben, mit Arabinlösung eine dicke Gallerte. Fällt man Kupfervitriollösung durch kalihaltige Gummilösung, so entsteht ein blauer Niederschlag, der durch Kochen nicht schwarz wird. Durch Erhitzen einer Gummilösung mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Dextrose, durch die Einwirkung von Salpetersäure bilden sich Oxalsäure und Schleimsäure. Man wendet das arabische Gummi als Heilmittel, als Klebmittel, in der Wassermalerei, zur Tintenfabrikation, in dem Zeugdruck als Verdickungsmittel u. s. w. an.

Cerasin. Das Cerasin findet sich mit Arabin verbunden in dem Kirschgummi; indem man das letztere mit kaltem Wasser behandelt, bleibt das Cerasin zurück. Es lösst sich nicht im Wasser, sondern bildet mit demselben nur eine wenig schleimige Flüssigkeit, in der das Cerasin suspendirt enthalten ist. Diese Flüssigkeit giebt mit Zinnchlorid eine dichte Gallerte, erzeugt aber mit kieselsaurem Kalium und salpetersaurem Quecksilber keinen Niederschlag.

Bassorin Das Bassorin oder der Pflanzenschleim bildet den Uebergang von dem Gummi zur Stärke. Es kommt in den meisten Pflanzen vor; in grösserer Menge findet es sich in den Quittenkernen, dem Flohsamen (*Plantago Psyllium*), dem Leinsamen, dem Salep, der Eibischwurzel, den Malven, dem Bockshornsamen (*Trigonella foenum graecum*), gewissen Seealgen, und vor allem aber im Tragantgummi (*Astragalus verus et creticus*). Das Bassorin bildet eine durchscheinende, hornähnliche Masse, die sich im Wasser nicht löst, sondern darin nur zu einer voluminösen Gallerte aufquillt. Einige Arten des Pflanzenschleims geben aber mit Wasser Flüssigkeiten,

die sich als Auflösungen betrachten lassen. Fast immer enthält das unreine Bassorin Amylumkörnchen, die unter dem Mikroskope und durch die blaue Färbung, welche in der siedenden Lösung durch Jod hervorgebracht wird, erkannt werden. Das Bassorin erleidet durch die Einwirkung verdünnter Säuren dieselbe Metamorphose, wie das Arabin. Das Bassorin soll nach Einigen identisch sein mit dem Lichenin.

Zucker.

Vorkommen und Arten des Zuckers.

Der Zucker kommt häufig im Pflanzenreiche, seltener im Thierreiche vor. Die Haupteigenschaften des Zuckers, die alle Zuckerarten gemein haben, sind der süsse Geschmack, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die Zersetzbarkeit in der Hitze und die Eigenschaft, durch Salpetersäure in Oxalsäure und Zuckersäure oder Schleimsäure verwandelt zu werden. Nach ihrem Verhalten zu Hefe lassen sich die Zuckerarten eintheilen

a) in eigentliche Zuckerarten, welche direct oder nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure durch Hefe der geistigen Gährung fähig sind;

b) in zuckerähnliche Stoffe, welche auch nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure durch Hefe nicht in die alkoholische Gährung übergeführt werden können.

Zu den eigentlichen Zuckerarten gehören Rohrzucker, Dextrose, (Glycose, Traubenzucker), Chylariose (Levulose, Schleim- oder Fruchtzucker) und der Milchzucker; zu den zuckerähnlichen Stoffen Mannit, Pinit, Quercin, Sorbin, Inosit, Phycit, Glycirrhicin.

Rohrzucker. Vorkommen und Eigenschaften.

Der Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ findet sich im Safte des Zuckerrohres, der Ahornarten, der Zuckerrüben, der Zuckerhirse *(Andropogon glycichylum)*, dem Mais, der Birke, in den Mohrrüben, in vielen Palmen, in den Kürbissen, Melonen, Bananen u. s. w. Gleichviel aus welcher Pflanze dieser Zucker erhalten worden ist, zeigt er folgende Eigenschaften. Er erscheint entweder in weissen oder in gelben bis gelbbraunen monoklinoëdrischen Säulen krystallisirt (weisser oder gelber Kandiszucker), oder als ein Aggregat kleiner Krystalle (Hutzucker). Sein spec. Gewicht = 1,606. Der Rohrzucker ist von sehr süssem Geschmack und löst sich in allen Verhältnissen in siedendem Wasser; in absolutem Alkohol ist er nur schwierig löslich. Beim Schlagen oder Zerbrechen leuchtet der Zucker im Dunkeln; er lässt sich leicht in Pulver verwandeln, das Pulver ist in

Wasser weniger löslich, als der Zucker in Stücken, er zeigt ferner einen unangenehmen Geschmack und eigenthümlichen Geruch. Aus der concentrirten wässerigen Lösung setzt sich der Zucker in Krystallen ab. Wird der Zucker längere Zeit gekocht, so verliert er die Fähigkeit zu krystallisiren. Wenn man Zucker vorsichtig bis auf 160° erhitzt, so schmilzt derselbe zu einer klaren Flüssigkeit, die zu einer nicht krystallisirbaren Masse, dem sogenannten Gerstenzucker erstarrt. Bis auf 210—220° erhitzt, nimmt der Zucker eine braune Farbe an, bläht sich auf und verwandelt sich unter Verlust von Wasser in Caramel, eine schwarze poröse Masse, die sich im Wasser und verdünnten Alkohol löst. Bei noch stärkerem Erhitzen giebt der Zucker die gewöhnlichen Producte der trocknen Destillation, bestehend aus Essigsäure, Aldehyd, Aceton, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, und es bleibt eine sehr voluminöse Kohle (Zuckerkohle) zurück. Der Rohrzucker verbindet sich mit den Hydroxyden des Calciums und Bariums; diese Verbindungen heissen Sacharate. Verdünnte Mineralsäuren verwandeln den Rohrzucker in Intervertzucker, der ein Gemenge ist von Dextrose und Levulose:

$$\underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{\text{Rohrzucker.}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose.}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Levulose.}}.$$

Durch Kochen mit verdünnten organischen Säuren verliert der Rohrzucker seine Krystallisationsfähigkeit und geht in nicht krystallisirbaren Zucker über. Eine Auflösung von Zucker geht, mit Kälberlaab zusammengebracht, in die Milchsäuregährung; mit Caseïn bei einer Temperatur von 25—30° unter Kohlensäure- und Wasserstoffentwickelung in die Buttersäuregährung über. Die Rohrzuckerlösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts und die specifische Drehkraft ist für die Uebergangsfarbe $(\alpha) = 73,^{0}8$. Der Rohrzucker ist für sich nicht gährungsfähig, sofort aber, nachdem er durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder durch die Einwirkung von Hefe in Intervertzucker verwandelt worden ist.

Darstellung des Rohrzuckers.

Aus dem Zuckerrohr stellt man den Zucker auf folgende Weise dar: Der ausgepresste Saft des Zuckerrohrs, welches gegen 18 Proc. Zucker enthält, wird mit Calciumhydroxyd versetzt und bis zum Sieden erhitzt, damit das in dem Saft enthaltene Eiweiss coagulire und als Schaum ausgeschieden werde. Darauf wird die Flüssigkeit abgedampft, bis sie ein spec. Gewicht von 1,2 zeigt; die

erkaltete Flüssigkeit bleibt einige Zeit lang stehen, damit sich alle Unreinigkeiten absetzen, die von dem Bodensatze klar abgegossene Flüssigkeit wird bis zum Krystallisationspunkte, bis zum Spinnen des Syrups, abgedampft; diesen Zeitpunkt erkennt man daran, dass ein Tropfen sich zwischen den Fingern in lange Faden ziehen lässt. Den eingedickten Saft lässt man krystallisiren, die überstehende, nicht krystallisirbare Flüssigkeit wird abgegossen und bildet den gewöhnlichen Syrup oder die Melasse. Der krystallisirte Zucker führt den Namen Rohzucker, Moscovade, Cassonade, und wird durch das Raffinirverfahren in raffinirten Zucker oder Raffinade übergeführt. — Auf ähnliche Weise gewinnt man in Nordamerika aus dem Zuckerahornsafte den Rohrzucker. Die Rübenzuckerfabrikation geht vor sich, indem man zunächst aus den Zuckerrüben den Saft gewinnt, dies geschieht durch das Reib- und Pressverfahren, wobei die Rüben zerrieben werden und der Rübenbrei ausgepresst wird, oder auch mit Hülfe von Centrifugalmaschinen, indem man aus dem Rübenbrei den Saft durch Centrifugalkraft ausschleudert. In einigen Fabriken gewinnt man den Saft durch Maceration der getrockneten und in Scheiben geschnittenen Rüben. Der erhaltene Saft wird dann geläutert, d. h. mit überschüssigem Calciumhydroxyd erhitzt, wodurch die freien Säuren des Saftes abgestumpft, die Eiweisssubstanzen theils coagulirt, theils zersetzt werden. Der geläuterte Saft wird, nachdem er durch ein Kohlefilter gelaufen, mit Kohlensäuregas behandelt, um das Calcium-Sacharat zu zersetzen und letzteren als kohlensaures Calcium unlöslich auszuscheiden, dann durch gekörnte Knochenkohle filtrirt, hierauf zuerst in offenen Pfannen, dann bei vermindertem Luftdruck in den sogenannten Vacuumpfannen abgedampft, bis der Saft, das Klärsel, beim Erkalten krystallisirt. Man lässt dann den Saft krystallisiren.

Das Verfahren ist hierbei etwas verschieden, je nachdem man eine *regelmässige*, oder eine *gestörte* Krystallisation erzielen will. Im ersteren Falle giesst man die dicke Flüssigkeit in kupferne Krystallisirgefässe, welche mit parallellaufenden Fäden durchzogen sind; an diesen Fäden und den Seitenwänden setzen sich regelmässige Krystalle ab, die, je nach der verschiedenen Reinheit der Zuckerlösung, farblos oder gelb bis gelbbraun gefärbt sind (Kandiszucker). Die gestörte Krystallisation ist die bei weitem gebräuchlichere; zu diesem Zwecke dampft man die Zuckerlösung ab und bringt dieselbe dann in grosse kupferne Behälter, die Kühler, in welchen der Syrup bis zur Bildung körniger Krystalle umgerührt

wird. Diese krystallinische Masse wird darauf in irdene Formen gebracht, welche an einem warmen Orte stehen, umgekehrte Kegel darstellen, und in der Spitze eine Oeffnung haben; die erstarrende Masse wird von Zeit zu Zeit mit einem Stabe umgerührt, um die Bildung grosser Krystalle zu verhüten. Nach dem Erstarren fliesst aus der Spitze ein dunkler Syrup ab; um denselben vollständig aus der Zuckermasse zu entfernen, giesst man entweder etwas reinen Zuckersyrup darüber, welcher den braunen Syrup verdrängt, oder man bedeckt den Zucker mit einem dünnen Thonbrei, dessen Wasser auf gleiche Weise verdrängend, wie der Zuckersyrup einwirkt. Die Zuckerbrote oder Zuckerhüte werden aus den Formen genommen, an der Oberfläche durch Abdrehen gereinigt und dann getrocknet. In neuerer Zeit hat man sehr zweckmässig die Centrifugalkraft zum Entfernen der Melasse von dem Zucker angewendet.

Traubenzucker. Vorkommen und Bildungsweise. Die Dextrose (Glycose, Traubenzucker, Stärkezucker) $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ findet sich im Pflanzenreiche häufiger als der Rohrzucker, weil die meisten Obstsorten, in welchen sich Zucker vorfindet, organische Säuren enthalten, die wahrscheinlich die Umbildung des ursprünglich vorhandenen Rohrzuckers in Dextrose veranlasst haben. Er findet sich ferner im Honig, der zum grössten Theil aus Dextrose besteht; da der Nektar der Blumen, aus welchen die Bienen ihre Nahrung nehmen, Rohrzucker enthält, so ist die Umwandelung desselben in dem Körper der Bienen jedenfalls durch die Gegenwart einer Säure, vielleicht der Ameisensäure, bewirkt worden. Ausserdem kommt die Dextrose in dem Harne der Harnruhrkranken (Harnruhrzucker) vor; normal findet sie sich im Organismus im Dünndarminhalte und Chylus nach dem Genuss von stärkemehlhaltigen Nahrungsmitteln. Auf chemischen Wege bildet sie sich, wenn Stärke, Holzfaser, Rohrzucker, Milchzucker, Inulin und Gummi mit verdünnter Schwefelsäure gekocht werden, oder wenn man Stärkemehl mit Malz oder mit Diastase zusammenbringt. Viele Pflanzenstoffe, die sogenannten Glycoside, wie das Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Populin, Quercitrin, vielleicht auch die Galläpfelgerbsäure, spalten sich durch die Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Synaptase in Dextrose und in andere Substanzen.

Eigenschaften. Die Dextrose erscheint aus ihrer wässerigen Lösung in hemisphärischen Warzen oder in blumenkohlähnlichen Gestalten mit Krystallwasser, oder, durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung erhalten, in harten, durchscheinenden, vierseitigen Tafeln oder Würfeln. Sie löst sich in $1^1/_2$ Th. kaltem Wasser

und in jeder Menge siedendem. Die Lösung ist aber minder süss als die des Rohrzuckers. Die Dextrose schmilzt bei 100° und verwandelt sich bei 140° in Caramel. Das Drehungsvermögen der Dextrose ist $(\alpha) = + 104^{0}$ (für $C_6H_{12}O_6$ berechnet). Sie ist eine *gährungsfähige Zuckerart;* bei Gegenwart eines geeigneten Fermentes, der Hefe, zerfällt sie in Alkohol und Kohlensäure, nebenbei bilden sich stets kleine Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure. Unter gewissen, noch nicht festgestellten Bedingungen geht bei der Gährung ein kleiner Theil der Dextrose in homologe Alkohole (Propylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol) über. Aus einer alkalischen Kupferlösung scheidet sie beim Erwärmen Kupferoxydul, aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber spiegelnd ab. Wird ein Gemenge von basisch-salpetersaurem Wismuth mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium erhitzt, so färbt sich auf Zusatz von Dextrose der Niederschlag graubraun und die Flüssigkeit schwarzbraun. Salpetersäure verhält sich wie gegen Rohrzucker. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet die Dextrose Dextroseschwefelsäure, mit concentrirter Kalilösung bilden sich zwei Säuren, die Glucinsäure und die Melasinsäure. Beim Schmelzen geht die Dextrose in farbloses Glycosan $C_6H_{10}O_5$ über, von kaum süssem Geschmack und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wieder Dextrose bildend.

Darstellung des Traubenzuckers.

Aus der Stärke lässt sich die Dextrose darstellen, indem man 100 Th. derselben mit 400 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure 36—40 Stunden oder mit 10 Th. Schwefelsäure 7—8 Stunden lang kocht. Die Säure wird mit Kreide neutralisirt und die vom Gyps durch Filtriren getrennte Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz abgedampft; die Dextrose scheidet sich aus dieser Lösung in kleinen warzenförmigen Krystallen ab. Auf ähnliche Weise stellt man diesen Zucker aus Trauben dar. Aus dem Honig gewinnt man die Dextrose, indem man den Honig mit Alkohol behandelt, welcher eine andere in dem Honig enthaltene Zuckerart, den Fruchtzucker auflöst, und die Dextrose ungelöst zurücklässt; letzterer wird durch Auflösen, Kochen mit Kohle oder Klären mit Eiweiss gereinigt.

Verbindungen des Traubenzuckers mit Basen.

Sowohl der Rohrzucker als auch die Dextrose verbinden sich mit Basen und mit gewissen Salzen zu den Saccharaten. Unter diesen ist eine der wichtigeren die Verbindung des Traubenzuckers mit dem Kochsalz, welche man erhält, indem man eine concentrirte Traubenzuckerlösung mit Kochsalz sättigt

und der freiwilligen Verdunstung überlässt; es scheidet sich zuerst Kochsalz und dann die Verbindung 2 ($C_6H_{12}O_6$, NaCl) + H_2O aus.

Die Anwendung vorstehender beider Zuckerarten ist bekannt.

Glycogen. Unter Glycogen $C_6H_{10}O_5$ versteht man die zuckerbildende Substanz der Leber der Säugethiere und wird aus der Leber durch Auskochen mit Wasser und Fällen der Abkochung mit Alkohol dargestellt. Zur weiteren Reinigung löst man es in Wasser, kocht die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure und fällt von Neuem mit Alkohol. Es ist ein weisses amorphes Mehl, ist ohne Geschmack und Geruch und in Wasser beim Erwärmen zu einer opalisirenden Flüssigkeit löslich, welche durch Jod kastanienbraun gefärbt wird. Bleiessig und Knochenkohle schlagen es aus der wässerigen Lösung nieder. Es reducirt alkalische Kupferlösung nicht, geht mit Hefe versetzt nicht in die Alkoholgährung über und wird durch verdünnte Säuren, Speichel, Pankreassaft, Blut, Diastase schnell in Dextrose übergeführt. In Kupferoxyd-Ammoniak ist es löslich.

Levulose. Die Levulose (Fruchtzucker, Schleimzucker, Chylariose) $C_6H_{12}O_6$. Alle diejenigen Zuckerarten, welche nicht krystallisiren und den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenken, werden unter dem gemeinschaftlichen Namen Levulose, Schleimzucker, Fruchtzucker begriffen; ihre Unterschiede sind noch nicht vollständig ermittelt. Die Levulose findet sich in den süssen Früchten in Verbindung mit Dextrose; der flüssige Theil des Honigs besteht wesentlich aus dieser Zuckerart. Eine gewöhnliche Zuckerlösung wird, wenn sie sich selbst überlassen bleibt, nach einiger Zeit sauer und die Lösung enthält fast nur Levulose. Der durch Kochen von Rohrzucker mit verdünnten Säuren entstehende Zucker (intervertirter Zucker) ist ein Gemenge von rechtsablenkender Dextrose mit links ablenkender Levulose. Das Drehungsvermögen der Levulose $(\alpha) = -106^0$ bei 14^0. Im Wasserbade verliert die Levulose ihr Wasser, an der Luft zieht sie es aber wieder an und geht in krystallisirte Dextrose über.

Milchzucker. Der Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$, H_2O findet sich in der Milch der Säugethiere. Die Milch besteht aus einer Auflösung einer geringen Quantität verschiedener Salze, des Milchzuckers und Caseïn-Natriums, welche mit einer grossen Menge kleiner Fettkügelchen gemengt ist. Die mittlere procentische Zusammensetzung der Kuhmilch ist folgende:

Milchzucker	5,129	12,524
Butter	3,288	
Caseïn	4,107	
Wasser	87,476	
	100,000	

Die Milch. Wenn die Milch ruhig stehen bleibt, so scheidet sich auf ihrer Oberfläche eine dickliche Masse, der Rahm oder die Sahne ab, während eine dünnere, wässerige Milch zurückbleibt; der Rahm besteht wesentlich aus Butter, Caseïn und Wasser; die zurückbleibende Milch enthält ausser einer kleinen Menge Butter Salze, Caseïn und Milchzucker gelöst. Setzt man zu der Milch etwas Laab oder eine geringe Quantität einer Säure, oder lässt man die Milch sauer werden, was durch Bildung von etwas Milchsäure, auf Kosten eines kleinen Theils des Milchzuckers unter Mitwirkung des Caseïns als Ferment vor sich geht, so wird durch die vorhandene Säure die Caseïn-Natriumverbindung zerstört und das Caseïn scheidet sich in Flocken ab. Das ausgeschiedene Caseïn dient zur Käsefabrikation. Die von dem Caseïn abgeschiedene Flüssigkeit heisst Serum oder Molken; sie enthält wesentlich Milchzucker; durch Abdampfen dieser Molken wird der Milchzucker krystallinisch dargestellt. Durch Wiederauflösen und Behandeln der Lösung mit Thierkohle wird er gereinigt.

Eigenschaften des Milchzuckers. Der Milchzucker krystallisirt mit einem Molekül Wasser in rhombischen Säulen, welche zwischen den Zähnen knirschen, nur schwach süss schmecken und ein spec. Gewicht von 1,53 haben. Er löst sich in 6 Th. kaltem und 3 Th. siedendem Wasser, aber nicht in Alkohol. Mit Salpetersäure erhitzt, giebt er Schleimsäure und Oxalsäure. Das Drehungsvermögen des Milchzuckers ist nach rechts $(\alpha) = + 59{,}3^0$ (für $C_{12}H_{22}O_{11}$). Der Milchzucker kann nicht in die geistige, wohl aber in die Milchsäure- und bei geeigneter Temperatur in die Buttersäuregährung übergehen. Durch die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren und einiger organischen Säuren wird der Milchzucker, indem er in die der Dextrose ähnliche, aber nach links polarisirende Lactose (Galactose) $C_6H_{12}O_6$ übergeht, gährungsfähig. Bei Gegenwart von Alkalien reducirt der Milchzucker Silber-, Kupfersalze u. s. w. — Der Milchzucker wird in der Medicin, besonders in der homöopathischen, angewendet.

Mannit. Mannit oder Mannazucker (Pilzzucker, Grenadin, Fraxinin) $C_6H_{14}O_6$; dieser Körper, nach neueren Anschauungen der Alkohol des hexavalenten Radicales Mannyl C_6H_8, daher $C_6H_8(OH)_6$ macht einen Bestandtheil der Manna, des erhärteten Pflanzensaftes der Mannaesche *(Fraxinus rotundifolia)* aus, findet sich aber auch in mehreren anderen Pflanzensubstanzen, wie z. B. in den Mohrrüben, dem Sellerie, der Granatwurzel, der Queckenwurzel, vielen Schwämmen, Algen, ferner in dem Honigthau, und bildet sich bei der sogenannten

schleimigen Gährung und Propionsäuregährung. Auch aus der Dextrose bildet es sich, wenn man die wässerige Lösung des Mannits mit Natriumamalgam behandelt. Durch vorsichtige Oxydation kann man dem Mannit Wasserstoff entziehen und ihn in Levulose umwandeln ($C_6H_{14}O_6 + O = H_2O + C_6H_{12}O_6$). Man stellt den Mannit aus der Manna dar, indem man dieselbe mit siedendem Alkohol auszieht; beim Erkalten setzt sich der Mannit ab und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Er erscheint in reinem Zustande in weissen Prismen oder Nadeln, von schwach süssem Geschmacke, die sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem lösen. Bei 166° schmilzt er unverändert und erstarrt bei 162°; er ist der Gährung nicht fähig, giebt mit Salpetersäure Oxalsäure und Zuckersäure und erzeugt mit Arsensäure eine ziegelrothe Färbung. Aus einer alkalischen Kupferoxydlösung scheidet der Mannit, selbst beim Kochen, kein Kupferoxydul ab. Er löst Bleioxyd auf. In der Bleiverbindung hat der Mannit die Formel $C_6H_{10}O_4$. Mit der Schwefelsäure bildet der Mannit eine gepaarte Säure: die Mannitschwefelsäure und durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure den Nitromannit $C_6H_8(NO_2)_6O_6$, eine krystallinische Verbindung, die durch Erhitzen und Schlagen heftiger noch als Knallquecksilber explodirt, und zur Füllung von Zündhütchen vorgeschlagen worden ist. Eine mit dem Mannit isomere Verbindung ist die Dulcose (Dulcin, Melampyrin), eine aus Madagascar stammende, ihrer Herkunft nach sonst unbekannte zuckerartige Substanz.

Pinit. Pinit oder Fichtenzucker $C_6H_{12}O_5$ ist eine Zuckerart, die aus der *Pinus lambertiana*, einem in Californien wachsenden Baume gewonnen wird; sie krystallisirt in harten, weissen Warzen, von zuckersüssem Geschmack, die sich sehr leicht in Wasser, fast nicht in absolutem Alkohol lösen. Sie ist nicht gährungsfähig und reducirt weinsaures Kupferoxyd nicht. Sie unterscheidet sich vom Quercit durch die Art der Krystallisation, durch ihren süsseren Geschmack und durch ihre grössere Löslichkeit.

Eichelzucker. Der Eichelzucker, Quercin oder Quercit, mit dem Pinit isomer, ist eine in den Eicheln vorkommende Zuckerart, die in farblosen Prismen krystallisirt, bei 235° schmilzt und dann ein krystallinisches Sublimat giebt. Mit Salpetersäure giebt dieser Zucker nur Oxalsäure, mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure Nitroquercit, mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure; mit Bierhefe zusammengebracht, geht er nicht in Gährung über, eben so wenig mit faulendem Käse.

Sorbin. Das **Sorbin** $C_6H_{12}O_6$ findet sich in den Beeren von *Sorbus aucuparia*, ist farblos, von entschieden zuckerartigem Geschmack. Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig, hart, unter den Zähnen wie Kandiszucker knirschend, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Das Sorbin geht, mit Hefe versetzt, nicht in Gährung über, wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht verändert, und geht bei vorsichtigem Erhitzen unter Entwickelung schwach saurer Wasserdämpfe in eine dunkelrothe Säure, in Sorbinsäure über. Das Rotationsvermögen des Sorbins ist gleich 35,97° nach links. Es hat eben so wie der Traubenzucker die Eigenschaft, Kupferoxydhydrat zu reduciren.

Inosit. Der **Inosit** oder Muskelzucker $C_6H_{16}O_8 = C_6H_{12}O_6 + 2\ H_2O$ ist eine von J. von Scherer im Muskelfleisch, namentlich dem Herzmuskel, dem Gehirn und dem Lungengewebe gefundene Zuckerart, welche auch in unreifen Bohnen, in grünen Schoten und reifen Erbsen, in unreifen Linsen, in den Köpfen von Brassica oleracea, sowie im Traubensafte vorkommt, monoklinoëdrische, meist blumenkohlartig gruppirte Krystalle bildend, die bei gewöhnlicher Temperatur matt werden, bei 100° zwei Moleküle Wasser verlieren, über 210° zu einer Masse schmelzen, die rasch abgekühlt krystallinisch, langsam abgekühlt amorph erstarrt, und nach dem Lösen in Wasser wieder krystallisirt. Der Inosit schmeckt süss, löst sich leicht in Wasser, schwer in Weingeist, erleidet mit Hefe zusammengebracht, nicht die geistige Gährung, aber mit faulendem Käse die Milchsäure- und Buttersäuregährung. Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird er nicht verändert. Die hierbei sich bildende Milchsäure ist die Paramilchsäure (Hilger). Kupferhydroxyd wird durch Inosit nicht reducirt. Wird der Inosit mit Salpetersäure fast bis zur Trockne abgedampft, dann Ammoniak und Chlorcalcium zugesetzt und von Neuem verdampft, so bildet sich eine rothe Färbung, die zur Erkennung des Inosits Anwendung finden kann.

Phycit. Der **Phycit**, Algenzucker, Erythromannit, Erythroglucin $C_{11}H_{28}O_{11}$ findet sich in der auf Baumstämmen lebenden Alge, *Protococcus vulgaris*, und entsteht als Zersetzungsproduct verschiedener Flechtensäuren. Er krystallisirt sehr leicht in grossen, farblosen, durchsichtigen Prismen mit rechtwinkliger Basis, löst sich leicht in Wasser und schmeckt rein zuckerartig. Er schmilzt ungefähr bei 112° zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne Wasser abzugeben.

Er ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht und nicht gährungsfähig. Kupferhydroxyd wird durch Phycit nur sehr schwierig reducirt.

An die eigentlichen Zuckerarten schliessen sich an die Melitose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ aus einer australischen Manna (von *Eucalyptus*), die Mycose oder Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, die in dem Mutterkorne und in der Trehala, einer aus Syrien kommenden Substanz, welche das Product eines auf Echinops-Arten lebenden Insectes sein soll, sich findet, und die Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, die in der Ausschwitzung von *Pinus larix* vorkommt.

Glycirrhizin. Das Glycirrhizin $C_{34}H_{36}O_9$ ist der süsse Stoff aus der Wurzel von *Glycirrhiza glabra* und *echinata*, welcher besonders in dem Lakritzensaft, dem trockenen Extract dieser Wurzel, enthalten ist. Es kann nicht in Dextrose übergeführt werden und wird deshalb nur uneigentlich, eben so wie der Mannit, Inosit u. s. w., zu den Zuckerarten gerechnet. Man erhält ihn durch Auskochen der Wurzel mit Wasser, Fällen der Abkochung mit Bleiessig, Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen der vom Bleisulfuret getrennten Flüssigkeit. Es ist ein gelbliches amorphes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, von süssem, hintennach etwas kratzendem Geschmack, durch Schwefelsäure aus der Lösung fällbar und durch Kochen mit Säuren in eine harzartige Substanz (Glycirretin) und in Zucker sich spaltend.

Pektinkörper.

Pektin. Das Pektin oder die Pflanzengallerte $(C_4H_6O_4)n$ gehört zu den Pflanzenkörpern, die sich am häufigsten finden, es kommt wahrscheinlich in jeder Pflanze vor. Besonders reichlich findet es sich in den unreifen Früchten und in den Rüben. Nächst den Proteïnsubstanzen sind wohl über keinen Körper so verschiedene Ansichten aufgestellt worden, als über das Pektin. Der Grund mag wohl darin liegen, dass das Pektin, ebenso wie das Albumin, als saftige amorphe Masse denjenigen Zustand zeigt, in welchem die Materie am leichtesten den Einflüssen der Agentien unterliegt. Nach Frémy's Untersuchungen existirt in dem Pflanzengewebe, und vorzüglich in dem Fleische der Früchte und Wurzeln, eine in Wasser unlösliche Substanz, die Pektose, im isolirten Zustande

jedoch noch nicht dargestellt, deren charakteristische Eigenschaft darin besteht, unter dem Einflusse der schwächsten Säuren in Pektin umgewandelt zu werden. In Zucker kann es nicht übergehen. Das Pektin findet sich nach Frémy nur in reifen und in reifenden Früchten. Um es darzustellen, presst man den Saft reifer Früchte aus, filtrirt, fällt den Kalk mit Oxalsäure, die eiweissartige Substanz mit Gerbsäure und das Pektin mit Alkohol. Das getrocknete Pektin ist weiss, amorph, in Wasser löslich, durch Alkohol, aber nicht durch Bleizuckerlösung fällbar. Alkalien und alkalische Salze, so wie ein eigenthümliches Ferment, die Pektase, verwandeln es augenblicklich in Pektinsäure. Lässt man eine wässerige Pektinlösung einige Stunden lang sieden, so verwandelt sich das Pektin in Parapektin, das mit dem Pektin isomer ist, durch Bleizuckerlösung aber gefällt wird. Lässt man Parapektin mit verdünnten Säuren sieden, so verwandelt es sich in einen Körper mit sauren Eigenschaften, in das Metapektin, dessen wesentlicher Charakter darin besteht, dass es durch Chlorbarium gefällt wird, welches Reagens auf Pektin und Parapektin ohne alle Einwirkung ist. Die Pektinsäure oder pektische Säure $C_{16}H_{22}O_{15}$ kommt in der Natur nicht fertig gebildet vor, sondern entsteht erst durch die Einwirkung einer eigenthümlichen Substauz, der Pektase, die sich mit der Diastase und Synaptase vergleichen lässt, auf die Pektose. Bringt man Pektase in eine Pektinlösung, so verwandelt sich das Pektin in kurzer Zeit in einen gallertartigen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper, in die Pektinsäure. Diese Reaction bildet die Pektinsäuregährung; sie ist von keiner Gasentwickelung begleitet und geht selbst bei Abschluss der Luft, hauptsächlich bei einer Temperatur von 30° vor sich. Die Pektinsäure bildet sich ferner durch Einwirkung der Alkalien auf Pektin und von Salpetersäure auf die Lignose des Fichtenholzes. Man stellt die Pektinsäure am besten aus Rüben dar, indem man dieselben zerreibt, den Brei mit Kalilösung kocht, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure fällt und den Niederschlag mit Alkohol und Wasser auswäscht. Sie bildet im getrockneten Zustande eine weisse, holzfaserähnliche Masse, die sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in heissem, durch längere Zeit fortgesetztes Sieden löst; sie verwandelt sich aber dadurch in die in Wasser lösliche Parapektinsäure $C_{24}H_{32}O_{13}$. Ueberlässt man die Pektinlösung mehrere Tage lang sich selbst, so bildet sich die Metapektinsäure $C_8H_{14}O_9$. Diese Säure ist (nach C. Scheibler) ein Glycosid und polarisirt nach links. Durch Erhitzen dieser drei Säuren bis auf

200^0 erzeugt sich eine schwarze Brenzsäure, die Pyropektinsäure $C_{14}H_{18}O_9$.

Apiin. An die Pektinkörper schliesst sich das Apiin $C_{24}H_{28}O_{13}$ an, das sich in der Petersilie *(Apium petroselinum)* findet, und daraus durch Auskochen mit Weingeist dargestellt wird. Es ist ein leichtes, flockiges, fast farbloses, geruch- und geschmackloses krystallinisches Pulver, das bei 180^0 gleichförmig schmilzt und bei 200^0 sich zu zersetzen beginnt. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, leicht dagegen in heissem; beim Erkalten gelatinirt die Lösung; auch die heisse weingeistige Lösung bildet nach dem Erkalten eine Gallerte. Charakteristisch ist seine blutrothe Färbung durch schwefelsaures Eisenoxydul. Das Apiin unterscheidet sich von der Pektinsäure durch seine Löslichkeit in Weingeist. Es ist ein Glycosid und spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (nach Lindenborn) in Apigenin $C_6H_4O_2$ und in Zucker.

Eiweissartige Stoffe.

Vorkommen und Eigenschaften im Allgemeinen. Die eiweissähnlichen Körper (Blutbilder, Proteïnsubstanzen) kommen sowohl im Pflanzenreiche, wie im Thierreiche vor; während sie aber im ersteren, obgleich ausserordentlich verbreitet, in Bezug auf ihre Quantität nicht mit den vorhergehenden Substanzen verglichen werden können, bildet diese Gruppe von Verbindungen die vorherrschenden Bestandtheile des thierischen Organismus. Sie bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (14—15 Proc.) und enthalten ausserdem noch Schwefel und einige auch Phosphor. Sie sind sämmtlich amorph, indifferent und nicht flüchtig; sie geben bei der trockenen Destillation schwefelammonhaltige, flüchtige Producte; an der Luft verbrannt verbreiten sie den widrigen Geruch nach verbranntem Horn; durch starke Säuren werden sie gelöst, namentlich von erwärmter concentrirter Chlorwasserstoffsäure mit *blauer* oder *violetter* Farbe. Mit Potasche oder Soda erhitzt, geben diese Verbindungen Cyankalium. Durch die Einwirkung ätzender fixer Alkalien bilden sich aus den Eiweisskörpern ausser Ammoniak Tyrosin und Leucin, so wie Buttersäure und Valeriansäure; durch die Einwirkung oxydirender Substanzen wie Chromsäure, übermangansauren Kaliums, oder eines Gemenges von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure bilden sich Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butter-

säure, Valeriansäure, Capronsäure, Asparaginsäure und Benzoësäure, die Aldehyde dieser Säuren und die Nitrile derselben. Durch eine Lösung von Quecksilberoxydul-Oxyd in Salpetersäure erleiden alle diese Stoffe eine charakteristische *rothe* Färbung; concentrirte Salpetersäure färbt intensiv *citronengelb*, ebenso auch Jod. Mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, färben sie sich schön violett. Die eiweissähnlichen Substanzen kommen meistens in zwei Modificationen, in einer löslichen und in einer unlöslichen vor. Die lösliche Modification ist gewöhnlich die in der Natur vorkommende und wird in die unlösliche übergeführt meist durch Kochen, fast alle durch Mineralsäuren, einige auch durch Essigsäure. Die unlösliche Modification wird von concentrirter Essigsäure und anderen Pflanzensäuren, so wie von gewöhnlicher Phosphorsäure aufgelöst, und aus der Lösung durch Ferrocyankalium und Ferridcyankalium niedergeschlagen. Die wichtigsten Repräsentanten der eiweissähnlichen Substanzen sind das Eiweiss oder Albumin (an der Eigenschaft der wässerigen Lösung kenntlich, beim Erhitzen bis auf 60—70° zu coaguliren), das Fibrin oder der Faserstoff (charakterisirt dadurch, dass es sich von selbst aus den Flüssigkeiten niederschlägt, sobald dieselben dem Thierorganismus entnommen sind), das Caseïn oder der Käsestoff (letzterer schlägt sich aus der Milch durch Laab nach und nach unlöslich nieder). Als Grundlage aller dieser Verbindungen wurde früher das Proteïn angenommen, das z. B. aus dem Albumin dargestellt wurde, indem man dasselbe vorher mit Wasser, Alkohol, Aether und sehr verdünnter Salzsäure auszog, den Rückstand in verdünnter Kalilösung bei gelinder Wärme auflöste und aus dieser Lösung das Proteïn mittelst Essigsäure fällte. Mulder gab dem Proteïn früher die Formel $C_{40}H_{31}N_5O_{12}$ und in der neueren Zeit $C_{36}H_{25}N_4O_{10}$, welcher Körper mit *Sulfamid* und *Phosphamid* alle eiweissartigen Körper bilden soll. Es ist aber erwiesen, dass man nach der von Mulder angegebenen Methode keinen schwefelfreien Stoff, kein Proteïn erhält. Der ganzen Proteïntheorie fehlt demnach der Boden, und ob man sie auch ungern aus der Chemie verbannen mag, sie muss hinweggeräumt werden, nachdem es sich gezeigt hat, dass sie der Wahrheit nicht entspricht. In neuester Zeit haben H. Hlasiwetz und J. Habermann Untersuchungen über die Constitution der Proteïnstoffe begonnen, die gute Resultate in Aussicht stellen.

Für jede Proteïnverbindung der Pflanzenwelt ist auch eine entsprechende des Thierreichs vorhanden, und es ist als ausgemacht an

zusehen, dass die Pflanzen alle diese Stoffe für die Thiere zubereiten, die von den Thieren aufgenommen und bei der Verdauung nach den verschiedenen Zwecken modificirt und verwendet werden.

Die mittleren Resultate der vorhandenen besten Analysen der Proteïnsubstanzen drückt v. Liebig durch folgende Formeln aus:

Blutalbumin	$C_{216}H_{169}N_{27}S_2O_{68}$
Fleischalbumin	$C_{216}H_{169}N_{27}S_2O_{68}$
Fleischfibrin	$C_{216}H_{169}N_{27}S_2O_{68}$
Fieralbumin	$C_{216}H_{169}N_{27}S_3O_{68}$
Caseïn	$C_{288}H_{228}N_{36}S_2O_{90}$
Blutfibrin	$C_{298}H_{228}N_{40}S_2O_{92}$
Chondrin	$C_{72}H_{59}N_9O_{32}$
Leimgebilde	$C_{78}H_{67}N_{13}O_{32}$

Diese Formeln (C = 6; C = 8) sollen nur kürzere Ausdrücke der analytischen Resultate sein, nicht aber eine Ansicht über die wahre Zahl elementarer Atome aus sprechen, die in einem Molekül dieser zusammengesetzten Substanzen enthalten sind.

Albumin oder Eiweissstoff.

Das **Albumin** oder der **Eiweissstoff** findet sich in grösster Menge im Blute, im Chylus und in der Lymphe, in den Flüssigkeiten des Fleisches und des Zellgewebes, in dem Weissen der Vogeleier gelöst und in dem Safte der meisten Pflanzen. Pathologisch findet es sich im Eiter, nicht selten auch im Harne. Blutalbumin, Fleischalbumin und Eieralbumin zeigen in ihrem Verhalten Unterschiede, welche zu bedeutend sind, als dass man die Existenz eines einzigen Albumins annehmen kann. Das Verhalten des Albumins im frischen Zustande ist bekannt. Man unterscheidet lösliches und unlösliches Eiweiss. Das **lösliche Albumin** bildet im trocknen Zustande eine bernsteinähnliche Masse, die geruch- und geschmacklos ist und weder sauer noch alkalisch reagirt. Im Wasser quillt es anfänglich auf und geht allmählig erst in Lösung über; bei 60° wird die Lösung trübe, bei 75° wird das Albumin aus der Lösung in weissen, unlöslichen Flocken gefällt. Im trockenen Zustande lässt es sich bis auf 100° erhitzen. Das Albumin wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol niedergeschlagen, aber erst durch Behandeln mit absolutem Alkohol in den unlöslichen Zustand übergeführt. Durch die meisten Säuren, mit Ausnahme der dreibasischen Phosphorsäure, wird das Albumin unlöslich gemacht. Die vorzüglichsten Reagentien auf Albumin sind Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul. Das lösliche Albumin hat die Eigenschaft, viermal mehr Zucker in Milchsäure zu verwandeln, als das unlösliche. Das **unlösliche Albumin** wird durch Erhitzen der Lösung des löslichen, so wie durch Behandlung desselben mit Alkohol erhalten. Es zersetzt

Wasserstoffsuperoxyd nicht. Es verbindet sich mit den Alkalien zu den Albuminaten. Das Albumin wird durch einbasische (Meta-) Phosphorsäure coagulirt, das Coagulum durch die dreibasische (gewöhnliche) Phosphorsäure wieder gelöst.

Paralbumin und Metalbumin.

Paralbumin ist nach Scherer eine eiweissähnliche Substanz, die sich in der Flüssigkeit von *Hydrops ovarii* auffindet. Beim Kochen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit entsteht eine weisse Trübung; auf Zusatz von Essigsäure zu der siedenden Flüssigkeit bilden sich geronnene Flocken, ohne dass indessen die Flüssigkeit klar und filtrirbar wird. Die mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird durch Ferrocyankalium reichlich gefällt. Der in der Flüssigkeit durch Weingeist erzeugte Niederschlag löst sich in Wasser, von 35° vertheilt, innerhalb einiger Stunden fast vollständig auf. Metalbumin nennt Scherer eine andere, in einer durch Paracentese erhaltenen Flüssigkeit gefundene eiweissartige Substanz. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde beim Sieden getrübt, und auch auf Zusatz von Essigsäure zu der siedenden Flüssigkeit trat nur Färbung, aber keine Coagulation ein. Durch Ferrocyankalium wurde die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit nicht gefällt. Das in der Flüssigkeit durch Weingeist hervorgebrachte Coagulum löst sich bei Digestion mit Wasser vollständig auf.

Globulin.

Das Globulin (Krystallin), das sich in der Krystalllinse des Auges und in den Blutkörperchen vorfindet, hat mit dem Albumin die Coagulirbarkeit durch Erhitzen gemein. Es unterscheidet sich von dem Albumin dadurch, dass seine Lösung erst beim Erhitzen bis auf 93° ein milchiges Coagulum ausscheidet, welches stets trübe durch das Filter geht, dass ferner seine angesäuerte oder alkalische Lösung durch Zusatz neutraler Alkalisalze beim Kochen gefällt wird, welche Eigenschaft keinem anderen eiweissähnlichen Körper zukommt.

Vitellin.

Das Vitellin oder das Albumin des Eigelbs findet sich in dem Eidotter; seine durch Fett getrübte Lösung, wie man sie durch Schütteln des Eigelbs mit Wasser erhält, coagulirt etwa bei 70°. Der einzige Unterschied, der zwischen Albumin und Vitellin nachgewiesen ist, liegt in der Zusammensetzung. Das Vitellin enthält weniger Schwefel als das Albumin.

Fibrin oder Faserstoff.

Das Fibrin oder der Faserstoff findet sich aufgelöst im Blute (Blutfibrin)[1], in der Lymphe und im Chylus; im coagulirten Zustande bildet es das Muskelgewebe (Muskelfaserstoff oder Syntonin); es bildet ferner einen Hauptbestandtheil der Samen der Cerealien, des Heidekorns, des Mais u. s. w. Das

1) Das Blut ist zusammengesetzt aus

Kuchen	Fibrin	0,30	13,0
	Blutkörperchen	12,70	
Serum	Albumin	7,00	87,0
	Fette	0,06	
	Salze	0,94	
	Wasser	79,00	
		100,00	

Fibrin findet sich in mehreren Modificationen und das Fibrin der Muskeln ist wesentlich von dem des Blutes unterschieden. Das aufgelöste Fibrin, Plasmin genannt, ist in dem Serum des Blutes neben Eiweiss enthalten und kann von letzterem nicht unterschieden werden. Das Fibrin gerinnt aber sogleich, sobald dasselbe dem Einflusse der im lebenden Körper wirksamen Potenzen entzogen wird. Der Zutritt von Sauerstoff hat auf die Zeit der Abscheidung des Fibrins wohl Einfluss, aber durch Abhaltung desselben lässt sich das Eintreten der Gerinnung nicht verhindern. Die freiwillige Gerinnung ist charakteristisch für das Fibrin. Diese Gerinnung wird durch Zusatz einer Lösung von Zucker und den meisten Salzen der Alkalien, namentlich durch salpetersaures Kalium verhindert. Der coagulirte Faserstoff bildet im frischen Zustande eine undurchsichtige, gelblichweisse, flockige oder faserige Masse. Getrocknet wird er hart und erscheint als hornartige Masse, die in Wasser aufquillt, ohne sich aufzulösen. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Fibrins und des Albumins ist zu bemerken, dass beide Phosphor und Schwefel enthalten, der Schwefelgehalt ist aber bei dem Albumin grösser als beim Fibrin (?), die Menge des Phosphors ist bei beiden gleich. Frisch ausgewaschener Faserstoff zersetzt Wasserstoffsuperoxyd und bildet Wasser; Eiweiss zeigt kein ähnliches Verhalten. Es ist anzunehmen, dass das Fibrin ein weiter vorgerückter Bildungsstoff als das Albumin sei.

Caseïn oder Käsestoff.

Das Caseïn oder der Käsestoff findet sich in der Milch aller Säugethiere, in dem Eidotter und in den Samenlappen der Papilionaceen, ausserdem ist es neuerdings in einigen milchartigen pathologischen Flüssigkeiten nachgewiesen worden. Man erhält das Caseïn, indem man abgerahmte und fast bis zum Kochen erhitzte Milch mit einer kleinen Menge Essigsäure fällt, und den Niederschlag nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether auszieht und trocknet. Das Caseïn bildet im getrockneten Zustande eine feste, gelbe, hornartige Masse, die weder Geruch noch Geschmack besitzt. Das Caseïn ist in Wasser unlöslich; seine Löslichkeit in der Milch ist nur durch die Gegenwart von Natron bedingt. An der Luft nimmt das Caseïn bald den charakteristischen Geruch nach Käse an, der von einigen flüchtigen Fettsäuren (Baldriansäure und Caprinsäure) herrührt, und bildet ausserdem Leucin und eine Säure, die durch mineralische Säuren in Tyrosin und Ammoniak zerlegt wird. Mit schmelzendem Kaliumhydroxyd zusammengebracht, liefert das Caseïn Leucin, Tyrosin und Baldriansäure. Das beste Reagens auf Caseïn ist Kälberlaab, durch welches in einer Flüssigkeit das Caseïn sehr bald coagulirt

abgeschieden wird. Das Pflanzencaseïn oder Legumin ist, wie es in den Hülsenfrüchten sich findet, dem thierischen Caseïn in seinen Reactionen sehr ähnlich. Ein verwandter Körper kommt in vielen ölreichen Samen, namentlich in den Mandeln vor.

Haematokrystallin. Das Haematokrystallin oder die Krystallsubstanz des Blutes der Wirbelthiere findet sich in den rothen Blutkörperchen und ist je nach der verschiedenen Blutart verschieden krystallisirt. Es ist geruch- und geschmacklos, von rother Farbe, löslich in Wasser, kaum löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Es zersetzt sich an der Luft und im Vacuum sehr leicht und kann daher nicht umkrystallisirt werden. Das Haematokrystallin scheint kein einfacher eiweissartiger Stoff, sondern vielmehr eine gepaarte Phosphorsäure zu sein.

Andere Proteïnsubstanzen. Ausser den genannten Proteïnsubstanzen giebt es noch einige, welche sich von dem Albumin, Caseïn und Fibrin unterscheiden; es sind davon zu erwähnen: das Emulsin oder die Synaptase, eine in den süssen und bitteren Mandeln vorkommende Substanz, von welcher später bei dem Bittermandelöle die Rede sein wird; das problematische Pepsin, der das Verdauen bewirkende Stoff des Magensaftes; das Keratin oder der Hornstoff, die schwefelreichste Proteïnverbindung (Proteïnbisulfid), welche sich im Epithelium, der Epidermis, den Nägeln, Klauen, Haaren, dem Horn, der Wolle, den Federn, dem Fischbeïn und dem Schildpatt; das Pyin, ein noch wenig untersuchter Stoff, der sich im Eiter und in dem in Wasser löslichen Theile vieler Geschwülste findet; der Schleimstoff in dem Secrete der Schleimhäute, und die Hefe, welche zum grössten Theile aus Proteïnsubstanz bestehend, doch als organisirter Körper und als Gährungserreger bei der geistigen Gährung abgehandelt werden wird.

Das Fibroin $C_{15}H_{23}N_5O_6$, eine weisse, glänzende, zerreibliche, geruch- und geschmacklose Masse, findet sich in der Menge von 60 % in der Seide, in den sogenannten Herbstfäden und im Badeschwamm, es ist unlöslich in Wasser. Neben dem Fibroin findet sich in der Seide das in Wasser lösliche Sericin (Seidenleim) $C_{15}H_{25}N_5O_8$. Das Chitin oder Entomaderm kommt in den Flügeldecken der Käfer, in den Bedeckungen der Spinnen, in den Panzern der Crustaceen vor; obgleich stickstoffhaltig, giebt das Chitin saure Destillationsproducte. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bildet das Chitin gährungsfähigen Zucker nebst Ammoniak. In neuerer Zeit ist die Ansicht aufgestellt worden, das Chitin sei ein Gemenge eines eiweissartigen Körpers mit Cellulose.

Leimgebende Substanzen. An die Proteïnverbindungen schliessen sich die leimgebenden Substanzen an. Zu denselben gehören alle Gebilde des thierischen Organismus, welche für sich in Wasser löslich sind, beim Kochen mit Wasser aber, ohne ihre Zusammensetzung

zu verändern, sich lösen und in Leim übergehen. Der Leim ist schwefelfrei oder enthält wenigstens nur sehr geringe Mengen Schwefel. Es giebt zwei Arten von Leim, den Knochenleim und den Knorpelleim.

Knochenleim. Der Knochenleim (Colla, Glutin, Gallerte) wird aus der Lederhaut, dem Zellgewebe, den Sehnen und dem Knochenknorpel[1]) durch Auskochen mit Wasser erhalten. Rein stellt man denselben durch Auskochen der Hausenblase (der innern Haut der Schwimmblase von *Accipenser Sturio* und *A. Huso*) dar. Nach dem Eindampfen und Trocknen bleibt der Knochenleim als eine hornartige, farblose, durchsichtige Masse zurück, die in kaltem Wasser aufquillt, im warmen sich auflöst und nach dem Erkalten eine Gallerte darstellt. Der Knochenleim ist in Alkohol, Aether, fettem und ätherischen Oele nicht löslich. Aus seiner wässerigen Lösung wird der Leim gefällt durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Chlor, Gerbsäure und Alkokol, nicht gefällt durch Alaun, Bleizucker, Bleiessig, Essigsäure und Salzsäure. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird er in Leucin und Glycocoll und andere Körper zerlegt; mit oxydirenden Agentien behandelt, liefert er flüchtige Fettsäuren und die Aldehyde derselben.

Knorpelleim. Der Knorpelleim oder das Chondrin wird durch längere Zeit fortgesetztes Kochen der Knorpel, Sehnen, Bindegewebe, des Hirschhorns, der Fischschuppen u. s. w. erhalten; er gleicht dem Knochenleim, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass er aus seinen Lösungen durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Chlor, Gerbsäure, Alkohol, und auch durch Alaun, Bleizucker, Essigsäure und Salzsäure gefällt wird. Der durch Alaun entstandene Niederschlag ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, in essigsauren Alkalien und in Kochsalzlösung löslich. Chondrin liefert beim Kochen mit Salzsäure neben anderen Producten auch gährungsfähigen Zucker.

1) Die Knochen bestehen aus

leimgebendem Gewebe	33
Calciumtriphosphat	57
Calciumcarbonat	8
Calciumfluorid	1
Magnesiumphosphat	1
	100

II. Stoffe von weniger allgemeiner Verbreitung.

1. Die ätherischen Oele.

Vorkommen der ätherischen Oele. Die ätherischen oder flüchtigen Oele kommen meistens fertig gebildet in den Pflanzen vor und ertheilen denselben ihren eigenthümlichen, theils angenehmen, theils widrigen Geruch. Das ätherische Oel findet sich in der Pflanze theils aufgelöst im Safte der gewöhnlichen Zellen, theils bestimmte Zellen oder Zellengruppen ganz erfüllend, theils in grösseren Behältern zwischen dem Gewebe, z. B. den Oelgängen in der Umbelliferenfrucht. Meistens sind diese Oele in den Blättern und Samen der Pflanzen enthalten, doch kommen sie auch in den Blüthen und Wurzeln vor. Darstellung. Man gewinnt dieselben meist durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Wasser; obgleich der Siedepunkt der ätherischen Oele weit über dem des Wassers liegt, so wird doch durch die Wasserdämpfe das ätherische Oel mit übergerissen. Oele mit sehr hohem Siedepunkte pflegt man zu destilliren, indem man das Wasser in der Destillationsblase mit Kochsalz oder Chlorcalcium versetzt, wodurch der Siedepunkt desselben bis auf 110⁰ erhöht wird, oder besser noch, indem man zur Destillation der ätherischen Oele Hochdruckdämpfe benutzt. Zur Trennung des übergegangenen ätherischen Oeles von dem mit übergegangenen Wasser bedient man sich einer sogenannten florentiner Flasche. Beifolgende Zeichnung stellt ihre Form dar. Diese Florentiner Flasche. Flasche besteht aus einer gewöhnlichen Glasflasche, in deren Seitenwand nahe über dem Boden eine Sförmig gebogene Glasröhre eingeschmolzen ist, deren höchster Theil aber einige Zoll tiefer liegt, als die Mündung der Flasche selbst. Bei der Destillation füllt man diese Flasche mit Wasser an und stellt sie unter das Kühlrohr; alles zufliessende Wasser fliesst aus der Oeffnung des Sförmig gebogenen Rohres ab, sobald die Flüssigkeit in *a* ein gleiches Niveau mit *b* erreicht hat; alles Oel sammelt sich auf dem Wasser bei *a* an und wird vermittelst einer Pipette oder eines Hebers abgehoben. — Gewisse ätherische Oele, die in grosser Menge

Fig. 66.



Darstellung durch Auspressen.

in den betreffenden Pflanzentheilen enthalten sind, gewinnt man durch Auspressen; dies ist der Fall bei dem Citronen-, Pomeranzenöl u. s. w., welche man aus den Schalen der Früchte der Aurantiaceen darstellt. — Während die meisten ätherischen Oele schon durch den Vegetationsprocess entstanden sind, giebt es deren, die sich erst bei der Berührung und Destillation mit Wasser bilden; zu diesen Oelen gehört das *Bittermandelöl*, welches erst unter Mitwirkung des Wassers durch den Einfluss einer eiweissartigen Substanz, der Synaptase auf das Amygdalin, ausserhalb durch Oxydation von eiweissähnlichen Körpern etc. entsteht, ferner das Senföl, welches aus der Myronsäure des Samen des schwarzen Senfs unter Mitwirkung der Synaptase entsteht.

Ein grosser Theil der ätherischen Oele ist in neuerer Zeit künstlich dargestellt worden.

Physikalische Eigenschaften der ätherischen Oele.

Die ätherischen Oele sind bei gewöhnlicher Temperatur meistens dünnflüssig; in reinem Zustande sind sie grösstentheils erst hell, sie färben sich aber an der Luft und werden dabei dickflüssig; einige sind hellgelb, einige röthlich, einige blau gefärbt. Auf Papier und Zeug machen die ätherischen Oele Fettflecken, die mit der Zeit verschwinden; sie fühlen sich rauh und nicht fettig, wie die fetten Oele an. Der Siedepunkt liegt zwischen 150 und 160°; ihr spec. Gewicht ist meist niedriger als das des Wassers, einige aber, und namentlich die ätherischen Oele tropischer Pflanzen, haben ein höheres spec. Gewicht. Bei niedriger Temperatur, bei Anisöl, Rosenöl schon über 0°, scheidet sich aus vielen ätherischen Oelen eine feste, krystallinische Masse (Stearopten) ab, über welcher ein flüssiger Theil (Elaeopten) befindlich ist. Die ätherischen Oele sind in Wasser etwas löslich; solche Lösungen bilden die destillirten Wässer der Officinen; einige derselben, wie das Orangeblüthenwasser (*Eau de fleurs d'oranger*) und das Bittermandelwasser finden auch ausserdem in der Parfümerie und in der Kochkunst Anwendung. Die ätherischen Oele sind in Alkohol löslich und zwar in um so grösserer Menge, je mehr das Oel Sauerstoff enthält; solche Lösungen bilden die zu Parfümerien angewendeten Esprits oder Geister und Wässer (*Eau de Cologne*). Sie lösen sich ferner in Aether, Benzol, Petroleum, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Destillirte Wässer und Esprits (Eau de Cologne).

Chemische Eigenschaften der ätherischen Oele.

Die ätherischen Oele verändern sich an der atmosphärischen Luft, werden unter Sauerstoffabsorption allmälig braun und gehen endlich in Harz über. Bei dieser Oxydation

bildet sich stets eine Säure, so aus dem Bittermandelöl die Benzoësäure, aus dem Baldrianöl die Baldriansäure und aus dem Zimmtöl die Zimmtsäure. Es scheint, als ob die ätherischen Oele in reinem Zustande geruchlos sind und erst Geruch annehmen, wenn sie Sauerstoff absorbirt haben. Einige ätherische Oele reagiren sauer und bestehen aus einem sauren Oele und einem indifferenten Oele, welches gewöhnlich ein Kohlenwasserstoff ist. Die ätherischen Oele sind verbrennlich, entzünden sich leicht, wenn man einen brennenden Körper nähert und verbrennen dann mit russender Flamme. Durch Jod und Chlor werden sie häufig unter Explosion zersetzt. Durch Einwirkung der Salpetersäure entstehen oft eigenthümliche Säuren, wie aus dem Terpentinöl die Terpentinsäure, aus dem Rautenöl die Pelargonsäure, Caprinsäure und Fettsäure, aus dem Römisch-Kamillenöl die Angelikasäure. Die ätherischen Oele lösen Schwefel und Phosphor in kleiner Menge auf.

Eintheilung der ätherischen Oele.

Man theilt die ätherischen Oele in sauerstofffreie (Kohlenwasserstoffe), sauerstoffhaltige und in schwefelhaltige Oele. Die sauerstofffreien Oele (Camphene) haben fast alle gleiche Zusammensetzung und entsprechen der Formel $C_{10}H_{16}$ oder einem Multiplum derselben. Mehrere der zur Klasse der Terebene gehörigen Verbindungen haben die Eigenschaft, unter gewissen Bedingungen Wasser zu binden und dadurch in wirklichen Campher überzugehen. Mit Salzsäure gehen diese theils krystallinische, theils flüssige Verbindungen ein. Zu dieser Abtheilung der ätherischen Oele gehören das *Terpentinöl*, *Citronenöl*, *Wachholderöl*. Die sauerstoffhaltigen Oele sind meist Gemenge mehrerer Substanzen und zwar Gemenge von einem Kohlenwasserstoff mit einem sauerstoffhaltigen Oele, welches wie bei dem Zimmtöl, Rautenöl, Bittermandelöl als das Aldehyd oder das Keton einer Säure oder als das Hydrat des Kohlenwasserstoffes betrachtet werden kann. Die sauerstoffhaltigen Oele können auch als Oxyde und als Hydrate des erwähnten Kohlenwasserstoffes betrachtet werden; sie haben die Eigenschaft, mit salpetersaurem Silber und etwas Ammoniak erhitzt, das Silber aus dieser Lösung dergestalt zu fällen, dass es als Metallspiegel die Wände des Gefässes überzieht. Die Aldehyde und Ketone haben ferner die Eigenschaft, mit sauren-schwefligsauren Alkalien krystallinische Verbindungen einzugehen; die Bildung dieser Verbindungen kann benutzt werden, um die Aldehyde und Ketone im Zustande der Reinheit von den Kohlenwasserstoffen zu trennen; es genügt, Lösungen der schwefligsauren Alkalien in der Kälte auf die

ätherischen Oele einwirken zu lassen; gewöhnlich krystallirt die Verbindung unmittelbar. Wenn das Gemenge des sauerstoffhaltigen Oeles mit dem Kohlenwasserstoff über schmelzendes Kaliumhydroxyd destillirt wird, so geht der Kohlenwasserstoff über, während das sauerstoffhaltige Oel oxydirt wird und in vielen Fällen als die Kaliumverbindung einer flüchtigen Fettsäure oder einer aromatischen Säure in der Retorte zurückbleibt. Einige sauerstoffhaltige ätherische Oele nähern sich mehr den Säuren, so ist das Spiraeaöl nichts anderes als salicylige Säure; andere Oele sind Aetherarten, so z. B. das Oel der *Gaultheria procumbens*, welche zum grössten Theile aus salicylsaurem Methyl besteht. Die schwefelhaltigen Oele sind sehr scharf und existiren nur in geringer Anzahl; zu ihnen gehören das *Senföl*, das *Knoblauchöl, das Löffelkrautöl* und das *Asantöl.*

Terpentinöl. Terpentinöl (Cymolwasserstoff) $C_{10}H_{16}$. Alle Pinusarten enthalten eine grosse Menge eines flüssigen Harzes, das freiwillig oder durch gemachte Einschnitte ausfliesst und Terpentin genannt wird. Dieser Terpentin ist ein Gemenge von ätherischem Oele mit Harz; wird Terpentin mit Wasser destillirt, so geht das ätherische Oel über und es bleibt das Harz als gelbe Masse (gekochter Terpentin) zurück, welche im geschmolzenen Zustande das Colophonium bildet. Das reine Terpentinöl ist eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch und eigenthümlich brennendem Geschmacke, die sich in Weingeist nur schwierig, in absolutem Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure leicht löst. Spec. Gewicht = 0,872. Siedepunkt = 160°. Bei — 29° scheidet sich aus dem Terpentinöl ein fester krystallinischer Körper ab. Das Terpentinöl löst Schwefel, Phosphor und die meisten Harze. Das Wasser verbindet sich mit dem Terpentinöl in mehreren Verhältnissen und bildet theils feste, theils flüssige Producte. Eines der festen Producte ist der Terpentincampher $C_{10}H_{20}O + H_2O$ oder das Terpentinölhydrat $C_{10}H_{16} + 2H_2O$. Wenn man trockenes Salzsäuregas in Terpentinöl leitet, so wird es in grosser Menge absorbirt und es bildet sich eine krystallinische feste und eine flüssige Verbindung. Die krystallinische Verbindung (salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16} + ClH$) krystallirt in weissen Prismen, hat Camphergeruch und aromatischen Geschmack. Durch Destillation über gebranntem Kalk erhält man aus der vorstehenden Verbindung ein verändertes Terpentinöl, das Dadyl oder Camphilen. Die flüssige Verbindung hat gleiche Zusammensetzung und giebt bei der Destillation mit Basen das mit dem Terpentinöl und dem Dadyl isomere Peucyl oder Terebilen.

Mit Salpetersäure oxydirt, giebt das Terpentinöl mehrere flüchtige Säuren (Ameisen-, Essig-, Propionsäure) und einige nicht flüchtige, unter denen die Terpentinsäure $C_7H_{10}O_4$ zu erwähnen ist. Mit Brom verbindet sich das Terpentinöl zu Bibromid, aus welchem durch Abspaltung von 2 Molek. Bromwasserstoffsäure Cymol $C_{10}H_{14}$ dargestellt werden kann.

Citronenöl. Citronenöl $C_{10}H_{16}$. Dieses Oel findet sich in den Schalen der Früchte von *Citrus medica;* man erhält es durch Auspressen der zerriebenen frischen Schalen. In chemischer Beziehung ähnelt es dem Terpentinöl; mit Wasser bildet es den Citronencampher, mit Salzsäure giebt es eine krystallinische Verbindung, welche bei der Destillation mit Basen das Citronyl erzeugt, und eine flüssige Verbindung, welche das Citryl liefert.

Storaxöl. Storaxöl C_8H_8. Dieses Oel wird auch Cinnamol oder Styrol genannt und durch Destillation des flüssigen Storax mit Wasser und kohlensaurem Natron, aber auch durch Destilliren von Zimmtsäure mit überschüssigem Baryt erhalten. Es ist farblos, durchsichtig, leicht beweglich und ist bei — 20° noch vollkommen flüssig. Specifisches Gewicht = 0,923. Siedepunkt = 144°. Mit Salpetersäure behandelt, bildet sich aus dem Styrol Nitrostyrol. Das, was nach der Destillation des Styrols zurückbleibt, besteht zum grossen Theile aus Styracin $C_{18}H_{10}O$, welches beim Kochen mit Alkalilauge in Zimmtsäure und in Zimmtalkohol (Styron) gespalten wird.

Bittermandelöl. Bittermandelöl (Benzaldehyd, Benzoylwasserstoff, Benzoylhydrür) C_7H_6O oder $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}$ oder $C_6H_5.COH$. Dieses Oel ist nirgends fertig gebildet in der Natur enthalten; es entsteht, wenn man bittere Mandeln mit Wasser zerreibt, in welchem Falle es sich durch die Einwirkung einer eiweissartigen Substanz, der Synaptase (des Emulsins) auf einen in den bitteren Mandeln enthaltenen Stoff, das Amygdalin, bildet; zu gleicher Zeit erzeugen sie noch: Blausäure, Dextrose und Wasser. Das Bittermandelöl entsteht ferner bei der Einwirkung der Salpetersäure oder des übermangansauren Kaliums auf Zimmtöl und Zimmtsäure, bei der Oxydation von eiweissähnlichen Körpern, sowie bei der trockenen Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und ameisensaurem Calcium. Es bildet sich auch beim Behandeln von Benzoylchlorür mit Kupferhydrür; sowie, wenn man Benzoësäure dampfförmig über erhitzten Zinkstaub leitet ($C_7H_6O_2 + Zn = ZnO + C_7H_6O$). Aus dem Toluenylhydrat $C_7H_8O_4$ kann man durch Oxydation ebenfalls Bittermandelöl erhalten ($C_7H_8O_4$

$+ O_2 = C_7H_6O + H_2O$). Das aus bitteren Mandeln, Kirschlorbeerblättern, Pfirsich- und Aprikosenkernen durch Destilliren erhaltene Oel wird, um es von der beigemengten Blausäure zu befreien, mit Kalkbrei und einer Auflösung von Eisenchlorür durch Schütteln gemengt, und nochmals destillirt. Das Oel ist in reinem Zustande farblos, dünnflüssig, von angenehm aromatischem Geruch und scharfem Geschmack und reagirt sauer. Es siedet bei 179,5°, hat ein spec. Gewicht von 1,043 — 1,075 und löst sich in 3 Th. Wasser, in jedem Verhältnisse aber in Alkohol und Aether. An der Luft geht das Bittermandelöl durch Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure über.

Durch rauchende Salpetersäure wird das Bittermandelöl in eine weisse krystallinische Verbindung, Nitrobenzoylwasserstoff übergeführt.

Mit Ameisensäure geht das Bittermandelöl eine Verbindung ein, die man zu den gepaarten Säuren rechnet; man nennt diesen Körper Mandelsäure oder Bittermandelöl-Ameisensäure $C_8H_8O_3$. — Eine Auflösung des blausäurehaltigen Bittermandelöls im Wasser bildet die officinelle *Aqua amygdalarum* und *Aqua laurocerasi*.

Zimmtöl. Das Zimmtöl wird durch Destillation aus den Rinden von *Persea Cinnamomum* und *Persea Cassia* gewonnen. Das durch Destillation der Cassiablüthen erhaltene Oel ist unter dem Namen Cassiaöl bekannt. Das Zimmtöl ist schwerer als Wasser; sein spec. Gewicht = 1,035. Im Wasser löst es sich schwer, leicht im Alkohol. Die wässerige Lösung bildet das officinelle Zimmtwasser. Es besteht wesentlich aus Cinnamylwasserstoff C_9H_8O oder $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\H\end{matrix}\right\}$, dem Aldehyd der Zimmt- oder Cinnamylsäure $C_9H_8O_2$. Es bildet mit sauren schwefligsauren Alkalien eine krystallinische Verbindung. An der Luft verharzt es sich und verwandelt sich zum Theil in Zimmtsäure. Mit Salpetersäure bildet das Zimmtöl Bittermandelöl. Man erhält das Zimmtöl künstlich durch Oxydation des Styrons oder Zimmtalkohols durch Platinschwarz:

$$\underbrace{C_9H_{10}O}_{\text{Styron}} + O = \underbrace{C_9H_8O}_{\text{Zimmtöl}} + H_2O$$

ferner auch beim Erhitzen eines Gemenges von Bittermandelöl und Aldehyd mit Salzsäure.

Nelkenöl. Das Nelkenöl ist das Oel der noch unentwickelten Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*; es ist etwas dickflüssig, von durchdringendem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmacke;

es reagirt sauer und hat ein spec. Gewicht von 1,06. Es ist im Alkohol, Aether und in concentrirter Essigsäure löslich. Das Nelkenöl besteht aus einem indifferenten Oele $C_{10}H_{16}$ und einem sauren Oele, der Nelkensäure (Eugensäure, Eugenol) $C_{10}H_{12}O_2$; letztere wird durch Behandeln des Oeles mit Kali erhalten, von der Lösung des nelkensauren Kaliums trennt man das indifferente Oel durch Destillation. Bei längerem Aufbewahren scheidet sich aus dem rohen Oele eine krystallinische weisse Substanz, der Nelkencampher (*Caryophyllin*) $C_{10}H_{16}O$ aus.

Rautenöl. Rautenöl. Das Oel der *Ruta graveolens* besteht aus einem Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ und zwei sauerstoffhaltigen Oelen von der Formel $C_{10}H_{20}O$ und $C_{11}H_{22}O$. Letztere gehen durch Oxydation in Caprinsäure und ähnliche Säuren über. Der Körper $C_{11}H_{22}O$, der Hauptbestandtheil des Rautenöles, ist Methyl-Caprinon $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}O\\CH_3\end{matrix}\right\}$ oder Caprinyl-Methylür, welches nach v. Gorup durch Destillation gleicher Moleküle von Calcium-Caprinat und Calcium-Acetat dargestellt werden kann. Das Rautenöl verbindet sich mit Ammoniak zu einem dem Aldehyd-Ammoniak ähnlichen Körper, dem Rautenöl-Ammoniak, das mit der schwefligen Säure eine mit dem Taurin homologe Verbindung eingeht.

Baldrianöl. Das Baldrianöl, durch Destillation der Wurzel von *Valeriana officinalis* gewonnen, ist blassgelb, riecht unangenehm und schmeckt bitter und campherähnlich. Es besteht, wie das Rautenöl, aus einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, dem Borneen, das durch Aufnahme von Wasser in Campher übergeht, und einem sauerstoffhaltigen Oele, dem Valerol $C_6H_{10}O$, das an der Luft in Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$, in dieselbe Säure übergeht, die man durch Oxydation des Amylalkohols erhält und in dem Delphinthrane und in den Beeren des *Viburnum opulus* sich findet.

Hopfenöl. Das Hopfenöl ist das Oel der weiblichen Blüthen der Hopfenpflanze, *Humulus lupulus*; es ist hellbräunlichgelb, von starkem, aber nicht betäubendem Geruch und brennendem, schwach bitterem Geschmack. Es ist ein Gemenge des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{16}$ mit dem Hydrat desselben $C_{10}H_{16} + H_2O$. An der Luft geht es nach und nach in flüchtige Säuren, namentlich in Valeriansäure über.

Römisch Kümmelöl. Das Römisch-Kümmelöl von *Cuminum Cyminum* ist blassgelb bis grünlichgelb, spec. Gewicht 0,90, von starkem Geruch und Geschmack; es besteht aus dem Kohlenwasserstoff Cymol $C_{10}H_{14}$, der bei 170° siedet (und auch, wie Seite 447

erwähnt, aus dem Terpentinöl dargestellt werden kann) und dem sauerstoffhaltigen, bei 200° siedenden Cuminol $C_{10}H_{12}O$, das durch Sauerstoffaufnahme in die krystallisirte Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ übergeht.

Anisöl. Das Anisöl, durch Destillation des Anissamen mit Wasser erhalten, besteht wesentlich aus Anisstearopten $C_{10}H_{12}O_2$, das bei niederer Temperatur in Blättchen sich abscheidet, die bei 18° schmelzen und bei 220° sieden. Beim Knoten mit verdünnter Salpetersäure geht es in anisylige Säure und in Anissäure über. Dem Anisöl ähnlich sind das Fenchelöl und das Esdragonöl.

Spiräaöl. Spiräaöl ist das Oel der Blüthen der *Spiraea ulmaria*; es besteht aus einem indifferenten Oele und einer Säure, der salicyligen Säure $C_7H_6O_2$, die sich auch in dem Secret der Larven von *Chrysomela populi* findet. Letzterer Körper lässt sich auch künstlich durch Destillation von Salicin mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure darstellen. Durch Erhitzen des Salicylwasserstoffs mit Kalihydrat bildet sich Salicylsäure $C_7H_6O_3$.

Wintergrünöl. Das Wintergrünöl (Gaultheriaöl), durch Destillation aus der *Gaultheria procumbens*, *G. punctata*, *G. leucocarpa* und der Rinde von *Betula lenta* erhalten, ist farblos oder etwas grünlich gefärbt, von nicht unangenehmem, durchdringendem Geruch. Sein spec. Gewicht = 1,18, sein Siedepunkt bei 200°; es besteht aus einem Kohlenwasserstoff, dem Gaultherylen $C_{10}H_{16}$ und aus salicylsaurem Methyl $C_8H_8O_3$.

Furfurol. Das Furfurol (Kleienöl) bildet sich bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder Chlorzinklösung auf vegetabilische Substanzen (Sägespäne, Mehl, Kleie); es erscheint als farblose Flüssigkeit, die durchdringend zimmtähnlich riecht und schmeckt, angezündet mit heller Flamme brennt und bei 163° siedet. Mit Ammoniak tritt es zu Furfuramid zusammen. Es hat die Formel $C_5H_4O_2$ oder $\left.\begin{matrix} C_5H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Ein ähnliches Oel ist das Algenöl oder Fucusol $C_{15}H_{12}O_6$, das auf gleiche Weise aus verschiedenen Fucusarten gewonnen wird.

Senföl. Auf dieselbe Weise, wie das Bittermandelöl durch die Einwirkung der Synaptase auf das Amygdalin entsteht, bildet sich beim Anrühren des Pulvers der Samen des schwarzen Senfs (*Sinapis nigra*) mit Wasser durch die Einwirkung eines eiweissähnlichen Körpers, des Myrosins (der Synaptase ähnlich) auch eine eigenthümliche Säure, die Myronsäure, indem letztere Säure, die als

Kalisalz in den Senfsamen sich findet, in Senföl, Dextrose und Kaliumbisulfat zerfällt:

$$\text{Myronsaures Kali } C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Senföl } C_4H_5NS \\ \text{Dextrose } C_6H_{12}O_6 \\ \text{Kaliumbisulfat } \left.\begin{array}{c} SO_2 \\ KH \end{array}\right\} O_2. \end{array} \right.$$

Dabei scheidet sich stets etwas Schwefel ab, indem kleine Mengen von Cyanallyl sich bilden. Das Senföl ist eine gelblich gefärbte, zu Thränen reizende, äusserst ätzende Flüssigkeit, welche auf der Haut Blasen zieht, bei 151° siedet und deren spec. Gewicht = 1,010 ist. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist ein Auflösungsmittel für Schwefel und Phosphor. — Das käufliche Senföl enthält nicht selten Cyanallyl beigemengt. Das reine Senföl ist Schwefelcyanallyl CNS, C_3H_5. Es lässt sich künstlich darstellen, α) 1. indem man Schwefelallyl (Knoblauchöl) mit Cyanquecksilber, 2. Schwefelcyankalium und Jodallyl (gejodetes Propylen oder Propyljodür C_3H_5J) destillirt. β) Durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem Calcium und oxalsaurem Kalium erhält man Propylen ($C_3H_6O + 2CO = C_3H_6 + 2CO_2$), welches durch Brom in Brompropylen C_3H_6Br und letzteres durch Behandeln mit Kaliumhydroxyd in Propylbromür C_3H_5Br übergeführt wird. Letztere Verbindung geht durch Destillation mit Schwefelcyankalium in Senföl über. Wenn man Senföl mit frisch gefälltem Bleioxyd behandelt, so wird dem Oel der Schwefel entzogen, es bildet sich Schwefelblei und Sinapolin (Diallylharnstoff). Mit Ammoniak bildet das Senföl eine organische Basis, das Thiosinamin. Das Senföl dient in reinem Zustande und in Form von Senfteig (Sinapismus) als Hautreizungsmittel, und in letzterer Gestalt mit verschiedenen aromatischen Substanzen versetzt als Würze der Speisen (Mostrich).

Knoblauchöl. Das Knoblauchöl, ein dem Senföl sehr ähnlicher Körper, ist die Schwefelverbindung des Allyls, demnach Schwefelallyl $C_6H_{10}S$ oder $\left.\begin{array}{c} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{array}\right\} S$. Das Knoblauchöl lässt sich künstlich aus dem Senföl darstellen, indem man das letztere mit Schwefelkalium digerirt; bei nachheriger Destillation geht Knoblauchöl (Schwefelallyl) über, während Schwefelcyankalium als Rückstand bleibt. Wenn man Knoblauchöl mit einer weingeistigen Quecksilberchloridlösung mischt, so bildet sich neben anderen Producten ein Doppelsalz von Allyl-Quecksilbersulfuret und Chlorallyl-Quecksilberchlorid, welches, wenn es in einer Retorte mit Schwefelcyankalium

bis auf 120—130° erhitzt wird, ein Gemenge von Senföl und Knoblauchöl liefert.

Das Löffelkrautöl (*Oleum Cochleariae*) ist nach A. W. Hofmann Schwefelcyanbutyl C_4H_9, CNS.

Asafötidaöl. Das Asafötidaöl (Stinkasantöl), durch Destillation von *Asa foetida* mit Wasser erhalten, erscheint als hellgelbes Oel von höchst unangenehmem Geruche, siedet bei 135—140°, entwickelt bei längerem Stehen Schwefelwasserstoff, ist ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Es besteht aus einem Gemenge von Verbindungen des Allyls C_3H_5 mit Schwefel und Schwefelwasserstoff. Mit Natronkalk erhitzt, bildet es Propionsäure und Valeriansäure, mit einer weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid erhitzt, erzeugen sich Verbindungen, welche beim Erhitzen mit Cyankalium Senföl liefern.

Anhang zu den ätherischen Oelen. Den ätherischen Oelen schliessen sich mehrere flüchtige Stoffe an, welche den Stearopten ähneln, krystallinisch sind und mit Wasser überdestillirt werden können. Die wichtigeren dieser Stoffe sind der Campher, das Cumarin, das Helenin und das Cantharidin.

Campher. Der Campher $C_{10}H_{16}O$ findet sich in *Laurus Camphora* und wohl in dem ätherischen Oele aller Labiaten. Zur Darstellung des Camphers wird das Holz des Campherbaumes zerkleinert und in einem Kessel, über welchem sich ein thönerner, mit Reisstroh angefüllter Helm befindet, mit Wasser destillirt. Der sich in dem Helme absetzende Campher wird durch Sublimation über Kohle und Kalk gereinigt. — Der Campher erscheint als weisse, halbdurchsichtige, krystallinische Masse von bekanntem Geruch und erwärmend bitterlichem Geschmacke. Sein specifisches Gewicht = 0,98—0,99. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. Er ist im Wasser fast unlöslich, leicht löslich im Alkohol (Campherspiritus) und Aether. Wasser schlägt ihn aus dieser Lösung in weissen Flocken nieder. Der Campher löst sich ferner in Essigsäure und Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen, verbindet sich mit Schwefel, Jod und Phosphor, und wird durch Behandeln mit Salpetersäure in Camphersäure $C_{10}H_{14}O_3$ übergeführt. Mit Chlorzink oder wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, liefert der Campher Cymol. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung verwandelt sich der Campher in Borneocampher oder Camphol und in eine eigenthümliche Säure, die Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$. Der Borneocampher $C_{10}H_{18}O$ aus *Dryobalanops Camphora* erhalten, ein in weissen,

durchsichtigen, sechsseitigen Prismen krystallisirender Körper, ist dem gewöhnlichen Campher sehr ähnlich, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°. Der aus dem Pfeffermünzöl sich abscheidende Campher, Menthen-Campher, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$.

Cumarin. Das Cumarin oder das Tonkastearopten $C_9H_8O_2$ ist ein höchst angenehm riechender campherähnlicher Körper, der sich in den Tonkabohnen (*Dipterix odorata*), im Waldmeister (*Asperula odorata*), im *Melilotus officinalis* und *Anthoxanthum odoratum*, in den Fahamblättern (*Angraecum fragans*), so wie in den Blättern von *Liastris odoratissima* (aus der Familie der Asteraceen) findet. Man stellt das Cumarin aus den Tonkabohnen durch Ausziehen derselben mit Aether dar. Es krystallisirt in kleinen Prismen, ist farblos, vom Geruch der Bohnen, schmilzt bei 120°, siedet bei 270°, löst sich kaum in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem. Die Tonkabohnen benutzt man bekanntlich, um den Schnupftabak wohlriechend zu machen. Der Maitrank, welchen man durch Digestion von Waldmeister mit Wein darstellt, enthält als aromatisches Princip das Cumarin. Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd oder starker Kalilauge geht das Cumarin in die Cumarsäure $C_9H_8O_3$ über, eine feste, in farblosen Nadeln krystallisirende, der Zimmtsäure ähnliche Säure.

Helenin. Das Helenin oder der Alantcampher $C_{21}H_{28}O_3$ kommt in der Wurzel von *Inula Helenium* vor. Man stellt es durch Ausziehen derselben mit Alkohol dar; es krystallisirt in vierseitigen Säulen von schwachem Geruch und Geschmack, schmilzt bei 72° und siedet bei 275—280°.

Cantharidin. Das Cantharidin $C_5H_6O_2$ findet sich in den spanischen Fliegen oder Canthariden (*Lytta vesicatoria*) und wird aus dem wässerigen Extract derselben durch Ausziehen mit Aether gewonnen. Es krystallisirt in weissen glimmerartigen dem rhombischen Systeme angehörenden, bei 210° schmelzenden Krystallschuppen, die sich in siedendem Alkohol, Aether und fetten Oelen lösen. Es erregt, in der kleinsten Menge auf die Haut gebracht, sogleich Blasen. Es ist das wirksame Princip des Cantharidenpflasters.

Steinöl. Das Petroleum (Erdöl, Steinöl) gehört in vielfacher Beziehung ebenfalls zu der Klasse der ätherischen Oele. Es findet sich in Canada, Pennsylvanien, Vorder- und Hinterindien, Galizien, Oberbayern etc. und ist ein Gemenge von mit dem Sumpfgas homologen Kohlenwasserstoffen. Der flüchtigste Theil des Stein-

öles (des amerikanischen) ist der schon wenige Grade über 0^0 siedende Butylwasserstoff C_4H_{10}, dann der Amylwasserstoff C_5H_{12}, bei 30^0 siedend, dann

Oenanthylwasserstoff	C_7H_{16}
Caprylwasserstoff	C_8H_{18}
Pelargonylwasserstoff	C_9H_{20}
Rutylwasserstoff	$C_{10}H_{22}$
Laurylwasserstoff	$C_{12}H_{26}$
Myristylwasserstoff	$C_{14}H_{30}$

Die letzten Glieder dieser Reihe sind die Paraffine, welche in einigen Steinölsorten in grosser Menge vorkommen und daraus abgeschieden werden. Die quantitativen Verhältnisse der Componenten sind in den verschiedenen Erdölsorten sehr verschieden. Der minder flüchtige Theil des Petroleums dient als Lampenöl, die flüchtigeren Antheile als Surrogat des Terpentinöles und zur Bereitung von Leuchtgas, der flüchtigste Antheil (Petroleumäther) als Anästheticum.

2. Die Harze.

Die ätherischen Oele haben die Eigenschaft, sich an der Luft oder auch in der Pflanze selbst durch Sauerstoffabsorption zu verdicken und in eine neue Verbindung umzuwandeln, welche man Harz nennt. Die Harze finden sich im Pflanzenreiche sehr häufig. Einige derselben, wie die der Coniferen, fliessen in Verbindung mit ätherischem Oele von selbst aus und erhärten an der Luft. Andere stellt man durch Ausziehen der betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol und Abdampfen zur Trockne, oder durch Fällen des alkoholischen Auszuges mittelst Wasser dar.

Im reinen Zustande sind alle Harze wohl farblos, nicht flüchtig, bei gewöhnlicher Temperatur meist fest und amorph, selten krystallinisch; gewöhnlich sind sie schwerer als Wasser, Nichtleiter der Elektricität, werden aber beim Reiben negativ elektrisch. Im reinen Zustande sind sie geruch- und geschmacklos, während sie so, wie sie in der Natur sich finden, den Geruch und Geschmack der beigemengten ätherischen Oele besitzen. In heissem Wasser schmelzen die meisten Harze und werden knetbar und zähe; bei höherer Temperatur entzünden sie sich und brennen mit stark russender Flamme. Sie lösen sich meist in Alkohol, Aether, Terpentinöl und anderen ätherischen Oelen, Erdöl, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloro-

form; ihre Löslichkeit ist aber eine sehr verschiedene. Die Lösungen vieler Harze reagiren sauer; diese Harze sind fähig, mit Basen Verbindungen einzugehen. Die Verbindungen der sauren Harze mit Alkalien heissen Harzseifen.

Man theilt die Harze ein in Balsame und in Hartharze. Die Balsame (Weichharze) sind Lösungen der Hartharze in ätherischen Oelen; zu ihnen gehören der *Terpentin*, der *Perubalsam* und der *Tolubalsam;* zu den *Hartharzen: Gummilack*, *Benzoë*, *Guajakharz*, der *Bernstein* und der *Asphalt*. An die Harze schliessen sich die Schleimharze (*Gummiresinae*) an, welche in Folge von Einschnitten als dicke, milchige Säfte aus den Pflanzen ausfliessen und aus Harz, Gummi, ätherischem Oele, Kautschuk u. s. w. bestehen können. Sie unterscheiden sich dadurch von den Harzen, dass sie, mit Wasser zusammengerieben, eine trübe milchige Flüssigkeit (Emulsion) geben. Zu den Schleimharzen gehören die *Asa foetida*, das Gummigutt. Den Beschluss dieser Klasse von Körpern machen das Kautschuk und die Gutta Percha.

Pinusharz. Das Harz der Pinusarten fliesst mit ätherischem Oele verbunden als Terpentin aus, von welchem man im Handel unterscheidet

Deutschen Terpentin	von	*Pinus sylvestris*,
Strassburger „	„	*P. picea*,
Französischen „	„	*P. pinaster*,
Venetianischen „	„	*P. larix*,
Ungarischen „	„	*P. pumilio*,
Carpathischen „	„	*P. cembra*,
Canadischen „	„	*P. balsamea*.

Nach dem Abdestilliren des ätherischen Oeles bleibt eine gelbe Masse zurück, welche nach dem Schmelzen und Entwässern das bekannte Colophonium giebt. Letzteres ist ein zum Theil schon zersetztes Harz. In unzersetztem Zustande besteht das Fichtenharz (*resina pini*) aus zwei Harzen, dem in kaltem Alkohol löslichen Alphaharz oder der Pininsäure, welche nicht krystallisirbar ist, und dem aus der heissen weingeistigen Lösung in Tafeln herauskrystallisirenden Betaharz oder der Sylvinsäure. Diese Säuren sind isomer und haben die Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Wenn die Destillation des Terpentinöls nicht beendigt wird, so erhält man als Rückstand das gewöhnliche Pech, welches in gereinigtem Zustande den Namen Burgunderpech führt. Das schwarze oder Schusterpech

ist ein Gemenge von Theer und Harz, das bis zur gehörigen Consistenz eingekocht worden ist.

Perubalsam. Der Perubalsam wird theils durch freiwilliges Ausfliessen, theils durch Auskochen der Zweige und Rinden des *Myroxylon sonsonatense* gewonnen. Der bei uns im Handel vorkommende Perubalsam ist von schwarzem, syrupähnlichem Ansehen und vanilleähnlichem Geruche. Er enthält wesentlich ein Oel, das Cinnameïn $C_{16}H_{14}O_2$, Zimmtsäure und Harz. Aehnliche Eigenschaften und Bestandtheile hat der Tolubalsam von *Myroxylon toluiferum* und der Storax von *Altingia excelsa.* Letzterer enthält als charakteristische Bestandtheile Styrol C_8H_8, Styracin (Cinnamyl-Cinnamat) $C_{18}H_{16}O_2$ und Zimmtsäure.

Copaivabalsam. Der Copaivabalsam stammt von verschiedenen in Brasilien und auf den Antillen wachsenden Copaiveraarten hauptsächlich *Copaifera multijuga* ab. Er ist dickflüssig, von 0,916—0,986 spec. Gewicht, und ist eben so wie der Terpentin ein Gemenge von Harz mit ätherischem Oele. Aus dem Harz lässt sich eine krystallisirbare Säure, die Copaivasäure $C_{20}H_{30}O_2$ abscheiden.

Gummilack. Der Gummilack ist eine harzige Substanz, die man in Ostindien und im Lande Assam sammelt. Er ist das Product des Stiches einer Art Schildlaus (*Coccus laccae*) in die Rinde der Zweige mehrerer Bäume, namentlich *Ficus religiosa*, *F. indica*, *Ziziphus jujuba*, *Butea frondosa.* Je nach der Reinheit und Farbe des Gummilacks unterscheidet man den Stocklack, Körnerlack und den Schell- oder Tafellack. Der Farbestoff des Gummilacks, der unter dem Namen Lac Dye oder Färberlack vorkommt, lässt sich durch Chlor aus dem Gummilack entfernen. Der Gummilack löst sich in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen, so wie in den Lösungen ätzender fixer Alkalien. Der Gummilack bildet mit Terpentin und Farbekörpern zusammengeschmolzen das Siegellack; in seiner weingeistigen Lösung den Lackfirniss.

Benzoëharz. Das Benzoëharz ist das Harz des *Styrax Benzoin*, eines in Ostindien wachsenden Baumes. Es erscheint als eine zusammengeballte, aus weissen und gelblichbraunen Körpern bestehende harte Masse, die angenehm vanilleähnlich riecht und scharf schmeckt. Sie löst sich leicht in Alkohol (*Tinctura benzoës*) und besteht aus drei verschiedenen Harzen, dem α-, β- und γ-Harz, die sich gegen Lösungsmittel verschieden verhalten, und aus Benzoësäure (12—20 %), der auch zuweilen Zimmtsäure beigemengt ist. Letztere ist dadurch

zu erkennen, dass sie mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium erhitzt, Bittermandelöl bildet.

Guajakharz. Das Harz des *Guajacum officinale*, eines auf den Antillen wachsenden Baumes, ist eine grünlich braune, durchscheinende, bestäubte Masse, die gewürzhaft riecht, kreosotähnlich schmeckt, an der Luft Sauerstoff aufnimmt und grün wird, aus einem ätherischen Oele, zwei Harzen und 2 oder 3 Säuren besteht. Unter dem Einflusse oxydirender Agentien färbt sich das Guajakharz blau. Bei der Destillation des Harzes geht zuerst über das Guajacen C_5H_8O, eine farblose bittermandelähnlichriechende Flüssigkeit von 1,87 spec. Gewicht, die bei 118^0 siedet, dann das Guajacol, eine nach Kreosot riechende Flüssigkeit, die ein Gemenge ist der beiden Körper $C_7H_8O_2$ und $C_8H_{10}O_2$ und den Hauptbestandtheil des Buchenholzkreosotes bildet. Das Guajacol ist der Methyläther der Oxyphensäure und eine mit dieser isomeren Säure. Aus der alkoholischen Lösung des Harzes lässt sich mit Barytwasser die Säure, die Guajaksäure $C_6H_8O_3$ abscheiden, welche mit der Benzoë- und Zimmtsäure viele Eigenschaften gemein hat.

Bernstein. Der Bernstein oder Agtstein findet sich im aufgeschwemmten Lande und wird theils von der See ausgeworfen, theils am Strande der Ostsee gegraben; ausserdem kommt der Bernstein auch in Braunkohlenlagern, im Mergel, Thon und Lehm vor. Der Bernstein ist das Harz eines nicht mehr existirenden Baumes; er schliesst häufig Insekten, Moos, auch wohl Wassertropfen in sich ein. Er ist von hellgelber bis gelbbrauner Farbe, muschligem, fettglänzendem Bruche und 1 — 1,2 spec. Gewichte. Der Bernstein schmilzt bei 270^0 und verbrennt mit hellleuchtender Flamme; er enthält Schwefel; bei der trockenen Destillation liefert er Bernsteinsäure und ein brenzliches Oel, während in der Retorte eine braune, glänzende Masse, das Bernsteincolophonium, zurückbleibt. Man benutzt den Bernstein zu gedrehten Gegenständen, als Räucherungsmittel, zur Bereitung der Bernsteinsäure und zur Fabrikation des Bernstein-

Bernsteinfirniss. firniss. Letzterer wird dargestellt, indem man Bernstein bei mässiger Wärme schmilzt, den geschmolzenen Bernstein in Terpentinöl löst und die Lösung mit Leinölfirniss versetzt; oder auch nur durch blosses Auflösen des Bernsteincolophonium in Terpentinöl.

Asphalt. Asphalt, Judenpech oder Erdpech ist ein bituminöses Harz, das auf dem todten Meere schwimmend, dann am kaspischen Meere und ausserdem nicht selten im aufgeschwemmten

Lande gefunden wird. Der Asphalt erscheint als schwarze, glänzende Masse, welche bei 100° schmilzt, bei höherer Temperatur sich zersetzt, sich in Alkohol wenig, leicht in Terpentin- und Steinöl löst. Es ist, wie es scheint, ein Product der Verharzung von Steinöl und enthält Paraffin. Diejenige Substanz, welche zum Asphaltpflaster angewendet wird, ist der sogenannte Bergtheer oder flüssige Asphalt, der aus einer Lösung des wirklichen Asphalts in Steinöl besteht und sich häufig mit Sand gemengt findet.

Gummi Gutti. Das Gummi Gutti ist der an der Luft verhärtete Milchsaft von *Cambogia Gutta* und *Hebradendron cambogioides*. Es besteht aus aussen braungelben, innen gelbröthlich aussehenden Stücken, die fast geschmacklos sind, im Schlunde aber ein kratzendes Gefühl hinterlassen, beim Befeuchten mit Wasser gelb werden, und als Arzneimittel und Farbematerial Anwendung finden. Es besteht aus 74 Th. Harz (Gummiguttgelb) und 24 Th. Gummi, welches leztere die Eigenschaften und die Zusammensetzung des arabischen Gummi hat.

Asa foetida und andere Schleimharze. Die Asa foetida (Stinkasant oder Teufelsdreck) von *Ferula asafoetida* erscheint in gelblich weissen, rosenrothen, violetten oder röthlichbraunen zusammengeballten Körnern von scharfem, knoblauchartigem Geruche und bitterem, ekelhaftem Geschmacke. Sie findet nur in der Medicin Anwendung. Das in dieser Substanz enthaltene ätherische Oel ist schwefelhaltig (vergl. S. 452).

Zu den Schleimharzen gehören das Ammoniakgummi von *Dorema armeniacum*, das Euphorbium von *Euphorbia officinarum*, *E. antiquorum*, *E. canariensis*, die Myrrhe von *Balsamodendron myrrha*, das Galbanum von *Galbanum officinale*, das Sagapen von *Ferula persica*, das Opopanax von *Opoponax chironium* und das Bdellium von *Amyris gommifera* und *Heudelotia africana*.

Kautschuk. Das Kautschuk (Federharz oder Gummi elasticum) kommt in dem Milchsafte vieler Pflanzen, z. B. in der *Siphonia elastica*, *Urceola elastica*, *Ficus indica*, im Mohne, im Salat, in der Cichorie u. s. w. vor. Man gewinnt das Kautschuk durch Einschnitte in diese Bäume; mit dem ausfliessenden Safte überzieht man Lehmformen und lässt sie dann am Feuer trocknen. Durch den Rauch wird die ursprünglich weisse Masse geschwärzt. In reinem Zustande ist ihr spec. Gewicht 0,925. Das Kautschuk ist sehr elastisch und klebt auf frischen Schnittflächen wieder zusammen; in kochendem Wasser wird es weich, ohne sich zu lösen; es löst sich ferner nicht in Alkohol, wohl aber in Aether, Schwefelkohlenstoff,

Benzol und Chloroform. Im Steinöl und Terpentinöl schwillt es auf und bildet eine klebrige Flüssigkeit; es schmilzt bei 120° zu einer schmierigen Masse, die nicht wieder erhärtet. Wenn man dem Kautschuk auf geeignete Weise Schwefel incorporirt, so geht eine Art von Cämentation vor sich und das Kautschuk geht in eine gelbliche, ausserordentlich elastische Masse, in das vulkanisirte Kautschuk über. Durch Steigerung des Schwefelzusatzes bildet sich das Hartgummi, hornisirte Kautschuk oder der Ebonit, welcher als Hornsurrogat Verwendung findet.

Vulkanisirtes Kautschuk.

Gutta Percha. Die Gutta Percha (plastisches Gummi, Gutta tuban oder Gummi Gettania) ist ein dem Kautschuk in vieler Beziehung ähnlicher Milchsaft der *Isonandra Gutta*, eines Baumes, der in Ost- und Hinterindien wäscht. Die rohe Gutta Percha sieht wie lockere, braunrothe, zusammengeballte Lederschnitzel aus. Die durch Wasserdämpfe erweichte und geknetete Masse ist von brauner Farbe, in dicken Stücken undurchsichtig und in dünnen Blättchen wie Horn durchscheinend. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, zähe und sehr wenig elastisch. Ihr spec. Gewicht = 0,979. Bei 50° wird sie weich und bei 70 — 80° vollkommen knetbar; bei dieser Temperatur lassen sich zwei Stücke zu einem vereinigen. Sie löst sich nicht im Wasser, Alkohol, wohl aber in Terpentinöl, Harzöl, Photogen, Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Gleich dem Kautschuk lässt sich die Guttapercha vulkanisiren und hornisiren. Sie wird zu Röhren für Wasserleitungen, Pumpen, Stiefelsohlen, zu Etuis, zum Ueberziehen von Leitungsdrähten des elektrischen Telegraphen und zum Abformen von Holzschnitten verwendet. Die Gutta Percha besteht aus drei Substanzen, nämlich hauptsächlich aus einem mit den Haupteigenschaften der ursprünglichen Substanzen begabten Körper, Gutta genannt, und zwei indifferenten Harzen, von denen das eine weiss krystallisirende Kristalban, das andere gelbe Fluavil genannt worden ist.

3. Die Fette.

Fette. Die Fette oder die fetten Körper sind in dem Pflanzen- und Thierreiche häufig anzutreffen. In den Pflanzen sind sie vorzugsweise in den Samen enthalten, namentlich kommt das Fett in den Samen der Cruciferen (Senf, Raps, Kohlsaat), des Mohns,

der Wallnüsse, des Hanfs vor; in den Oliven findet es sich in dem die Samen umhüllenden Fleische. Selten kommt es in Wurzeln (*Cyperus esculentus*) vor. Bei den Thieren findet sich das Fett in den Zellgeweben abgelagert und kommt in geringer Menge fast in allen thierischen Flüssigkeiten vor. Die Fette sind unter sich schon verschieden, manche derselben sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und heissen Oele, fette Oele; Fett von salbenartiger Consistenz bezeichnet man mit dem Namen Butter, und das bei gewöhnlicher Temperatur feste mit dem Namen Talg. Sie schmelzen meist schon unter 100°, krystallisiren in der Kälte zuweilen in glänzenden Schuppen, sind in reinem Zustande fast alle ohne Geruch und Geschmack, haben ein geringeres spec. Gewicht als das Wasser, machen die Haut schlüpfrig und Papier und Leinenzeug durchsichtig (Fettfleck). Sie lösen sich nicht im Wasser, wohl aber in siedendem Alkohol und Aether; sie reagiren weder alkalisch noch sauer, absorbiren aber an der Luft Sauerstoff und werden dadurch ranzig. Schwefel und Phosphor sind in den Fetten löslich. Beim Erhitzen verflüchtigen sie sich meist unter Zersetzung.

Constitution der Fette.

Die Fette und Oele sind Gemenge verschiedener neutraler Fette (sogenannter Glyceride), so des Stearins (Tristearin, aus 1 Molekül Glycerin und 3 Molekül Stearinsäure bestehend), des Palmitins (palmitinsaures Glycerin) und des Oleïns (ölsaures Glycerin). Durch Behandeln der Fette mit den Hydroxyden des Kalium, Natrium, Calcium etc. spaltet sich das Fett in das Kalium-, Natrium- oder Calciumsalz der fetten Säuren und in Glycerin. Der Process der Spaltung heisst die Verseifung. Durch concentrirte Schwefelsäure erleiden die Fette eine ähnliche Zersetzung wie durch Alkalien. Auch überhitztes Wasser (unter Hochdruck) spaltet die Fette in Glycerin und in Fettsäuren; dasselbe ist der Fall durch überhitzte Wasserdämpfe.

Darstellung der Fette.

Die Darstellung der Fette aus den Pflanzen geschieht auf die Weise, dass man die das Oel enthaltenden Pflanzentheile entweder zwischen kalten, oder wenn das Fett ein festes ist, zwischen erwärmten Platten auspresst. Bei der Darstellung der thierischen Fette schmilzt man das in Stücke zerschnittene Zellgewebe über freiem Feuer aus, und trennt das geschmolzene Fett durch Durchseihen von den zurückbleibenden Grieben. In neuerer Zeit zieht man das Oel (z. B. aus den Oliven, aus dem Rübsamen u. dgl.) zuweilen mit Schwefelkohlenstoff oder Canadol aus und destillirt dann von der Lösung den Schwefelkohlenstoff oder das Canadol ab.

Reinigung derselben.

Die Fette, vorzüglich die Oele, enthalten ausserdem noch Schleim und fremdartige Substanzen, von welchen sie befreit werden, indem man die Oele mit 1—2 Proc. concentrirter Schwefelsäure zusammenschüttelt. Die Säure verkohlt den Schleim, welcher sich nach einiger Zeit als dunkelbraune Masse zu Boden setzt. Das Oel klärt sich vollkommen. Diese Methode wird besonders zum Läutern des Rüböles angewendet. Feste Fette, wie Talg, reinigt man, indem man dieselben über Wasser schmilzt, im geschmolzenen Zustande zusammenschüttelt und durchseiht.

Eintheilung der Fette.

Man theilt die Fette ein in Oele oder flüssige Fette und in feste Fette. Die ersten theilt man wiederum ein in austrocknende und in nicht trocknende Oele.

Austrocknende Oele.

Die austrocknenden Oele haben die Eigenschaft, in dünnen Schichten an der Luft zu einer festen zähen Masse auszutrocknen. Von den nicht trocknenden Oelen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie Verbindungen des Glycerins mit einer eigenthümlichen Säure (Oleïnsäure) sind, mit salpetriger Säure kein Elaïdin liefern, sich schwieriger verseifen und minder leicht ranzig werden. Die wichtigsten der austrocknenden Oele sind das Leinöl, Mohnöl, Nussöl, Hanföl, Crotonöl, Madiaöl, Ricinusöl.

Anwendung der austrocknenden Oele.

Die Hauptanwendung der austrocknenden Oele und besonders die des Leinöls, ist zur Firnissbereitung. Letztere gründet sich auf die Eigenschaft dieser Oele, weit schneller als im gewöhnlichen Zustande einzutrocknen, wenn sie längere Zeit einer erhöhten Temperatur und dem Einflusse der Luft ausgesetzt, oder mit etwas Bleioxyd, Zinkoxyd, borsaurem Mangan erhitzt werden.

Zu Firniss.

Firniss lässt sich in chemischer Beziehung als ein Oel betrachten, welches durch Oxydation während der Firnissbereitung bereits so verwandelt ist, dass es an der Luft schnell seine Oxydation beendigt und sich verharzt. Man erhält möglichst hellen

Leinölfirniss.

Firniss, indem man 1 Pfund Leinöl mit 15 Grm. fein zerriebener Bleiglätte und 45 Grm. Bleiessig versetzt, und das Gemenge eine Woche lang unter öfterem Umrühren stehen lässt. Nach Ablauf dieser Zeit scheidet sich der weingelbe Firniss von der unten befindlichen weissen Masse.

Anwendung anderer austrocknender Oele.

Andere Oele, wie das Mohnöl, dienen als Nahrungsmittel, Ricinusöl und Crotonöl als Arzneimittel.

Die nicht trocknenden Oele bleiben stets schmierig, mit

salpetriger Säure behandelt, liefern sie Elaïdin, mit Salpetersäure eine Reihe von Oxydationsproducten, unter denen sich die Lipinsäure, Azoleïnsäure, Adipin-, Pimelin- und Korksäure befinden; die drei ersten dieser Säuren fehlen unter den Oxydationsproducten der trocknenden Oele. Die wichtigsten dieser nicht trocknenden Oele sind das Olivenöl, Rapsöl, Mandelöl, Behenöl, der Fischthran und der Leberthran.

Anwendung derselben.

Diese Oele dienen als Nahrungsmittel, Arzneimittel, zum Schmieren und vorzugsweise als Leuchtmaterial in der Lampenbeleuchtung.

Feste vegetabilische Fette.

Während in den flüssigen Fetten eine Verbindung, das Glycerid Oleïn vorherrschend ist, sind es besonders zwei Fettarten, welche den hauptsächlichsten Theil der festen Fette ausmachen. Diese beiden Fettarten sind das Palmitin (Tripalmitin, ein Gemenge von Palmitin mit Stearin führte früher den Namen Margarin) und das Stearin. Je mehr von letzterem vorhanden ist, desto härter ist das Fett. Fettarten, die vorzugsweise Oleïn und Palmitin enthalten, bilden die salbenartigen Fette, wie das Schmalz. Hierher gehören der Talg oder das Unschlitt, das Schweineschmalz, das Menschenfett, das Palmöl, die Galambutter, die Muscatbutter, die Cacaobutter, die Kuhbutter und das Lorbeeröl. Ein grosser Theil dieser Fette enthält ausser Gemengen des Oleïns, Stearins und Margarins noch eine Anzahl Verbindungen eigenthümlicher, meist flüchtiger Fettsäuren mit Glycerin, so enthält die Butter Butyrin. Zu erwähnen sind noch das Gallenfett oder das Cholesterin und der Wallrath, welches sich in besonderen Höhlen im Kopfe des *Physeter macrocephalus* vorfindet; beim Verseifen liefert der Wallrath, der wesentlich aus palmitinsaurem Cetyl besteht, Palmitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure, Cocinsäure und Oelsäure, aber kein Glycerin, sondern einen anderen Körper, das Aethal oder den Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$.

Wallrath.

Einwirkung der Alkalien auf die Fette.

Es ist bereits Seite 460 gesagt worden, dass alle Fettarten Glycerinverbindungen oder Glyceride seien. Durch die Einwirkung starker unorganischer Basen und besonders der Alkalien, wird das Fett zersetzt, indem sich die Säure mit der zugesetzten Base verbindet, und das Glycerin scheidet sich unter Wasseraufnahme aus. Die neu entstandene Verbindung nennt man Seife und den Process, durch welchen dieselbe entsteht, den Verseifungsprocess. Man unterscheidet in

Seife.

Wasser lösliche und darin unlösliche Seifen, die ersteren sind Verbindungen von Fettsäuren mit den Alkalien, die letzteren Verbindungen dieser Säuren mit alkalischen Erden oder unlöslichen Metalloxyden, wie z. B. die Calciumseife und das Bleipflaster der Pharmaceuten. Die unter dem Namen Seife als Reinigungsmittel angewendete Substanz ist entweder fest (Oelseife, Natronseife), oder sie ist von Salbenconsistenz (Schmierseife, Kaliseife). Die feste enthält stets Natron, die weiche Kali. Die Fabrikation der bei uns gebräuchlichen Hausseife besteht darin, dass man Talg mit Kalilauge (Seifensiederlauge) bis zu einem gewissen Grade einkocht und die entstandene flüssige Kaliseife mit Chlornatrium zersetzt (aussalzt), es bildet sich harte Natronseife, während sich Chlorkalium ausscheidet. Gegenwärtig bedient man sich indessen fast allgemein der Natronlauge zum Seifekochen; in diesem Falle hat das Aussalzen mit Kochsalz nur den Zweck, die Seifenmasse (Kernseife) von der Unterlauge zu trennen. Die Anwendung der Seife ist bekannt; die Art der Wirkung als Reinigungsmittel beruht darauf, dass die Seife als einfach fettsaures Alkalisalz sich in ein doppelt fettsaures und freies Alkali verwandelt; das letztere dient als Auflösungsmittel der anhängenden, fremdartigen Stoffe. Eine verdünnte Lösung von Seife in Alkohol ist unter dem Namen S e i f e n s p i r i t u s, eine concentrirte Lösung, die beim Erkalten eine Gallerte bildet, unter dem Namen O p o d e l d o k bekannt. Die bei der Verseifung abgeschiedenen fetten Säuren sind entweder flüchtig oder nicht flüchtig. Kommen beide in einer und derselben Substanz zugleich vor, so lassen sich die ersteren von den letzteren durch Destillation mit Wasser trennen. Dass die in den trocknenden Oelen enthaltene Oelsäure eine andere, als die in den nicht trocknenden Oelen und dem Talg vorkommende ist, wurde schon angeführt. Die f l ü c h t i g e n, f e t t e n S ä u r e n kommen zum Theil schon in verschiedenen Fettarten fertig gebildet vor, theils aber bilden sie sich auch erst während der Verseifung und sind die Ursache des eigenthümlichen Geruches mancher Fette. Die meisten derselben kann man künstlich durch Oxydation der Fette und gewisser ätherischer Oele erzeugen. Die hauptsächlichsten flüchtigen, ätherischen Oele sind die B u t t e r s ä u r e und die V a l e r i a n s ä u r e.

Glycerin. Das G l y c e r i n oder O e l s ü s s $C_3H_8O_3$ ist ein dreiatomiger Alkohol $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_2(OH)\\CH(OH)\\CH_2(OH)\end{matrix}\right.$ und findet sich nicht

nur in den Fetten (in der Menge von 8 — 9 Proc.), sondern bildet sich auch bei der geistigen Gährung (neben Alkohol, Kohlensäure und Bernsteinsäure) in kleiner Menge. Aus dem Jodallyl kann es mittelst essigsaurem Silber künstlich dargestellt werden. Der zuerst sich bildende Körper $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\} O_3$ giebt mit 3HOH essigsaures Kalium und Glycerin ($3\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\} O_3$.) Es erscheint als farbloser, durchsichtiger Syrup, der ohne Geruch und von zuckersüssem Geschmacke ist. Sein spec. Gewicht = 1,28. Es löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss, aber nicht in Aether. In der Kälte erstarrt es nicht. Bis 150° erwärmt, zersetzt es sich noch nicht, entwickelt aber einen nach Leim riechenden Dampf, der sich zu unverändertem Glycerin condensirt. Bei höherer Temperatur destillirt das Glycerin zum Theil unverändert über, ein anderer Theil zersetzt sich unter Bildung von Acroleïn und Acrylsäure. Man erhält das Glycerin als Nebenproduct in den Stearin- und Palmitinsäurefabriken. Die von der Kalkseife sich abscheidende Flüssigkeit wird bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Weit reiner erhält man das Glycerin, wenn man die Zersetzung der Fette durch überhitzten Wasserdampf bewirkt, wobei das Glycerin als Destillationsproduct auftritt. Das Glycerin liefert mit Hefe zusammengebracht keinen Alkohol, sondern Propionsäure und Wasser; mit Kalihydrat erhitzt geht es unter Abgabe von Wasserstoff in essigsaures und weinsaures Kali über. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Bromwasser geht es in Glycerinsäure C_3H_4O über; beim Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure wird es in Nitroglycerin (Trinitrin, Sprengöl, Glycerylnitrat) $C_3H_5(NO_2)_3O_3$ übergeführt, welches beim Erhitzen oder durch Schlag heftig explodirt und zum Sprengen vielfache Anwendung findet. Ein explosives Gemisch von Nitroglycerin und Kieselerde in Form von Infusorienerde führt den Namen Dynamit.

Das Glycerin kann nicht wasserfrei dargestellt werden, das Hydratwasser lässt sich aber durch Säuren ersetzen; in diesem Zustande verbindet es sich mit Säuren und bildet gepaarte Säuren, die der Aetherschwefelsäure analog zusammengesetzt sind, so die Glycerinschwefelsäure. Das Glycerin lässt sich bei höherer Temperatur mit Säuren zu neutralen Glycerinverbindungen (Glyceriden) verbinden, wodurch künstliche Fette entstehen können. Das Glycerin findet gegenwärtig ausgedehnte technische Anwendung.

Acroleïn. Das **A c r o l e ï n** (Acrol, Acrylaldehyd) C_3H_4O bildet sich bei der trockenen Destillation des Glycerins und jedes glycerinhaltigen Fettes, so wie beim Behandeln von Allylalkohol mit Chromsäure. Man stellt es dar, indem man ein Gemenge von Glycerin mit zweifach schwefelsaurem Kalium oder glasiger Phosphorsäure destillirt und das Destillat über Bleioxyd rectificirt. Es stellt eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit dar, welche das Licht stark bricht und einen die Augen und Nase heftig angreifenden Geruch besitzt. Es siedet bei 52°, ist leichter als Wasser und löst sich in 40 Th. desselben. An der Luft verwandelt sich das Acroleïn unter Sauerstoffaufnahme in einen weissen, nicht krystallinischen Körper, das **D i s a c r y l** und in **A c r o n s ä u r e** (Acrylsäure) $C_3H_4O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$. Mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, geht das Acroleïn in Isopropylalkohol über ($C_3H_4O + 2H_2 = C_3H_8O$).

Aus der letzteren bilden sich noch zugleich durch Oxydation Essigsäure und Ameisensäure. Das Acrol steht zu dem Allylalkohol und der Acrylsäure in derselben Beziehung, wie das Aldehyd zum Alkohol und zur Essigsäure.

Wachs. Das **W a c h s** unterscheidet sich von den Fetten hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in kaltem Alkohol und durch seine Sprödigkeit. Man unterscheidet **B i e n e n w a c h s** und **v e g e t a b i l i s c h e s** oder **P f l a n z e n w a c h s**. Ersteres wird durch den Lebensprocess der Bienen aus zuckerhaltigen Substanzen, besonders durch Umbildung des Honigs, gebildet. Es wird von den Bienen in Gestalt kleiner Schuppen abgesondert und hat die Bestimmung, als Baumaterial zu Zellen und zu Vorrathskammern für den Honig zu dienen. Das durch Ausschmelzen erhaltene **g e l b e W a c h s** ist von angenehmem Honiggeruch, der je nach der Natur der Pflanze, welche den Bienen zur Nahrung diente, verschieden ist. Indem man das gelbe Wachs unter Mitwirkung des Wassers an der Luft und der Sonne bleicht, wird die färbende organische Substanz zerstört und in weisses Wachs verwandelt, das an den Rändern durchscheinend, ohne Geruch und Gescnmack ist, ein spec. Gewicht von 0,96° hat, bei 60° schmilzt und sich in siedendem Alkohol löst. Das Wachs hat die Formel $C_{16}H_{32}O$ und besteht aus **C e r i n** $C_{10}H_{20}O$, das sich in siedendem Alkohol leicht, und aus **M y r i c i n** $C_{20}H_{40}O$, das sich in dieser Flüssigkeit nur schwer löst. Nach **B r o d i e**'s Untersuchungen besteht das Wachs zum grössten Theile aus einer mit siedendem Alkohol ausziehbaren Säure, der **C e r o t i n s ä u r e** (Cerin) $C_{27}H_{54}O_2$ und aus

palmitinsaurem Melissyl (Myricin) $C_{46}H_{92}O_2$. Bei der trockenen Destillation des Wachses erhält man verschiedene Kohlenwasserstoffe, Palmitinsäure, Essig- und Propionsäure. — Das Pflanzenwachs ist in der Pflanzenwelt sehr verbreitet. Es giebt nur wenige Pflanzen, die nicht Spuren davon auf ihrer Oberfläche tragen. Der bläuliche Ueberzug aller sogenannten bereiften Pflanzentheile besteht aus einer Schicht kleiner Wachskörner. Dicker sind die Früchte der Myriceen, des *Rhus succedaneum*, der Stamm von *Ceroxylon andicola* etc. damit überzogen. Das Carnaubawachs stammt von *Koperniciana cerifera* und schmilzt bei 82,5°. — Das chinesische Wachs, das wahrscheinlich einem Insekt seinen Ursprung verdankt, schmilzt bei 82° und giebt bei der Destillation Cerotinsäure und Ceroten $C_{27}H_{54}$. Es besteht aus cerotinsaurem Cerotyl $C_{54}H_{108}O_2$.

4. Extractivstoffe und indifferente Körper.

Extractivstoffe und Extracte.

Während alle Glieder der bis jetzt abgehandelten Gruppen gemeinsame Kennzeichen an sich tragen, durch die sie sich von einander unterscheiden, werden bei den Substanzen, die man früher unter dem Namen der Extractivstoffe zusammenfasste, keine übereinstimmenden Charaktere wahrgenommen. Einige der hierher gehörigen Körper verhalten sich ganz indifferent, andere als schwache Säuren, noch andere scheinen mehr basische Eigenschaften zu besitzen. Wohl die meisten dieser Körper sind krystallinisch, und wenn es noch nicht gelang, sie in diesem Zustande darzustelten, so lag dies wohl in der Schwierigkeit, sie von anderen, fest anhängenden, harzigen und gummösen Bestandtheilen zu trennen. Viele dieser sogenannten Extractivstoffe haben einen sehr intensiv bitteren Geschmack; man nannte diese Körper deshalb wohl ehedem auch Bitterstoffe. Ein grosser Theil derselben zerfällt beim Behandeln mit Säuren, Alkalien, Fermenten etc. in Traubenzucker und andere Stoffe. Man hat die Körper dieses Verhaltens deshalb Glycoside genannt. Jedoch sind nicht alle Körper der hier in Rede stehenden Abtheilung organischer Verbindungen Glycoside.

Unter der grossen Anzahl der krystallisirten Extractivstoffe und Glycoside seien einige der wichtigeren erwähnt.

Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$.

Amygdalin. Das Amygdalin wurde in den bitteren Mandeln entdeckt, deren bitterer Geschmack und giftige Wirkungen von diesem Stoffe herrühren; es findet sich ferner in den Aprikosen-, Pfirsich- und Kirschkernen, in den Knospen von *Sorbus aucuparia*, den jungen Trieben von *Prunus domestica*, den Blättern und der Rinde von *Prunus Padus* neben Synaptase (Emulsin). Das Amygdalin krystallisirt in glänzenden Blättchen oder kurzen Nadeln, die ohne Geruch, von bittermandelartigem Geschmack und nicht flüchtig sind. Bei 200° schmilzt es, die erstarrte Masse (amorphes Amygdalin) schmilzt bei 100—125°; bei stärkerem Erhitzen bläht es sich auf und zersetzt sich unter Abscheidung von Kohle. Es löst sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol. — Man stellt das Amygdalin aus den vom fetten Oele durch Auspressen befreiten bitteren Mandeln durch Ausziehen mit siedendem Alkohol dar. Das aus der weingeistigen Lösung beim Erkalten sich abscheidende Amygdalin wird durch Waschen mit kaltem Aether von anhängendem Oele befreit. Wie schon Seite 447 beim Bittermandelöl angegeben worden ist, giebt das Amygdalin mit einer Emulsion von süssen Mandeln (Synaptase) zusammengebracht, Bittermandelöl, Blausäure und Dextrose:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O \left\{ \begin{array}{ll} \text{Bittermandelöl} & C_7H_6O \\ \text{Blausäure} & CHN \\ \text{Dextrose} & 2\,C_6H_{12}O_6. \end{array} \right.$$

Mit oxydirenden Körpern behandelt giebt das Amygdalin: Bittermandelöl, Ameisensäure, Benzoësäure und Ammoniak. Bei der Behandlung mit ätzenden Alkalien zerfällt es in Ammoniak und Mandelsäure (siehe Seite 448).

Salicin $C_{13}H_{18}O_7$.

Salicin. Das Salicin ist ein Bestandtheil der Rinden einiger Weiden- und Pappelarten, der Blüthenknospen der *Spiraea ulmaria*, und soll sich auch im *Castoreum* finden. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es in kleinen Blättchen, aus der Lösung in verdünnten Säuren in vierseitigen Prismen. Es ist von sehr bitterem Geschmack, löst sich in 18 Th. kaltem, in jedem Verhältniss in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, aber nicht in Aether

30*

und ätherischen Oelen. Bei 100° schmilzt das Salicin wie ein Oel und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Man stellt das Salicin dar, indem man die Abkochungen der Weidenrinden abdampft, die abgedampfte Flüssigkeit mit geschlämmtem Blei digerirt und das Filtrat bis zur Syrupsconsistenz abdampft; nach einigen Tagen bilden sich krystallinische Massen, die durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Das Salicin ist durch die

Metamorphose des Salicins. Veränderungen, die es unter dem Einflusse gewisser Agentien erleidet, zu einer der interessanteren organischen Verbindungen geworden. In Berührung mit Synaptase (Emulsin) oder Speichel zerfällt das Salicin in Saligenin und Zucker, denn:

$$\underbrace{C_{13}H_{18}O_7}_{\text{Salicin.}} + H_2O = \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker.}}$$

Durch Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet das Salicin das ätherische Oel der *Spiraea ulmaria* (Salicylwasserstoff, Salicylaldehyd) $C_7H_6O_2$, und ausserdem Ameisensäure und Kohlensäure; mit verdünnter Salpetersäure bildet sich ebenfalls Salicylwasserstoff, der aber mit Zucker verbunden bleibt und das Helicin $C_{13}H_{16}O_7$ bildet. Wenn man Salicin mit concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt, so färbt es sich intensiv blutroth; durch Vermischen mit Wasser wird ein Theil Salicin ausgeschieden und in Lösung befindet sich eine gepaarte Schwefelsäure, die Rufinschwefelsäure. Wenn man Salicin oder Saligenin mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhitzt, so scheidet sich Saliretin C_7H_6O in harzähnlicher Gestalt ab. Das Saliretin ist mit dem Bittermandelöl isomer.

Populin (Benzosalicin) $C_{20}H_{22}O_8$, $2H_2O$.

Populin. Das Populin findet sich in der Rinde von *Populus tremula*, *P. alba* und *P. graeca* neben Salicin. Es ist krystallinisch, von bittersüssem Geschmacke, ausserdem dem Salicin sehr ähnlich. Bei 100° verliert es seine zwei Moleküle Wasser, bei 180° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, bei 220° zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle.

Populin lässt sich als eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Dextrose betrachten:

$$\underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose.}} - 2H_2O = \underbrace{C_{20}H_{22}O_8}_{\text{Populin.}}$$

Das Populin lässt sich auch betrachten als eine Verbindung von Benzoësäure mit Salicin, minus 1 Molek. Wasser:

$$\underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{C_{13}H_{18}O_7}_{\text{Salicin.}} - H_2O = \underbrace{C_{20}H_{22}O_8}_{\text{Populin.}}.$$

Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt das Populin in der That in Salicin und Benzoësäure. Mit verdünnter Salpetersäure bildet sich aus dem Populin Benzohelicin, das sich unter dem Einflusse von Säuren und Alkalien in Benzoësäure, in Salicylwasserstoff und Traubenzucker spaltet. Durch Kochen mit reiner Magnesia zerfällt das Benzohelicin in Benzoësäure und Helicin (s. Salicin).

Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$.

Phloridzin. Das Phloridzin kommt in der Wurzelrinde der Pyrus- und Prunusarten vor. Man stellt es aus der Rinde durch Auskochen derselben mit Weingeist dar; aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Phloridzin in weissen, seidenglänzenden Tafeln aus, die sich leicht in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, aber kaum in kaltem lösen. Es ist von anfänglich bitterem, dann adstringirendem Geschmacke. Es schmilzt bei 106° und verliert 2 Molek. Wasser, bei 130° wird es hart und gummiähnlich, bei 160° wieder flüssig. Durch verdünnte Säuren zerfällt das Phloridzin in Phloretin und Dextrose, denn:

$$\underbrace{C_{21}H_{24}O_{10}}_{\text{Phloridzin.}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose.}} + \underbrace{C_{15}H_{14}O_5}_{\text{Phloretin.}}$$

Unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasser, Luft und Ammoniak geht das Phloridzin unter Purpurfärbung in Phloridzeïn $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$ über. Das Phloretin zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder mit Barytwasser in Phloretinsäure $C_9H_{10}O_3$ und in Phloroglucin $C_6H_6O_3$. Letzteres ist eine in farblosen Prismen krystallisirende Verbindung von süssem Geschmack, die auch als Zersetzungsproduct des Quercitrins und vieler anderer Körper auftritt.

Von anderen in der Natur vorkommenden Glycosiden seien noch erwähnt das Arbutin $C_{12}H_{16}O_7$, welches in den Blättern von *Arbutus uva ursi* sich findet und durch Synaptase oder auch beim Behandeln mit verdünnten Säuren sich spaltet in Hydrochinon und Zucker; das Quercitrin $C_{19}H_{20}O_{11}$ aus dem Quercitron, der Rinde von *Quercus tinctoria*, welches sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und in Quercetin $C_{13}H_{10}O_6$ zerlegt. Letzteres zerfällt

beim Behandeln mit Kaliumhydroxyd in weitere Producte, unter denen sich das Phloroglucin auszeichnet. Das **Aesculin** $C_{21}H_{24}O_{13}$, in der Rinde der Rosskastanie vorkommend, krystallisirt in zarten Prismen, deren wässerige Lösung eine prächtige blaue Fluorescenz zeigt. Es zerlegt sich durch Synaptase und durch verdünnte Säuren in Zucker und in Aesculetin $C_9H_6O_4$.

Asparagin $C_4H_8N_2O_3$.

Asparagin. Das **Asparagin**, Althaeïn oder Asparamid kommt in den Keimen des *Asparagus officinalis*, in der *Althaea*, *Beta*, dem *Symphytum*, in der Wurzel der *Robinia pseudacacia* und besonders in den Wickenkeimen vor. Es krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, die ohne Geruch und von fadem Geschmack sind, sich in 50 Th. Wasser bei 16°, leichter in heissem lösen, in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich sind. Das Asparagin lässt sich als das Amid der Aepfelsäure betrachten. Beim Sieden mit starken Säuren oder Basen liefert es die **Asparaginsäure** $C_4H_5NO_3$, H_2O, die aus Asparagin und Aepfelsäure besteht. Eine Lösung des Asparagins liefert mit Wickensaft zusammengestellt, wie jede andere Aepfelsäureverbindung, bei der Gährung Bernsteinsäure.

Allantoïn $C_4H_6N_4O_3$.

Allantoïn. Das **Allantoïn** oder die Allantoïssäure ist ein in der Allantoïsflüssigkeit[1]) der Kuh und im Harne jüngerer Kälber sich findender Körper, der sich beim Abdampfen jener in kleinen, prismatischen Krystallen absetzt, welche geruch- und geschmacklos sind, sich in kaltem Wasser schwer, in siedendem sehr leicht lösen, auf Pflanzenfarben keine Wirkung äussern und schwach saure Eigenschaften zeigen. Es verbindet sich mit Silberoxyd. Man kann das Allantoïn künstlich durch Erhitzen von Harnsäure mit Bleisuperoxyd

1) Die Allantoïsflüssigkeit oder der Fötusharn findet sich in dem Raume zwischen dem Amnium und der Allantoïs, welche mit der Harnblase des Fötus durch einen Kanal in Verbindung steht. Bekanntlich ist der Fötus bei den meisten Säugethieren von zwei nicht zusammenhängenden Häuten sackartig umgeben, von denen die innere das Amnium, die äussere die Allantoïs heisst.

und Wasser darstellen (vergl. Harnsäure), wobei gleichzeitig oxalsaures Bleioxyd und Harnstoff gebildet werden. Es entsteht ferner durch Zersetzen einer alkalischen Lösung der Harnsäure mittelst Ferridcyankalium oder Bleisuperoxyd. Durch Kochen mit ätzenden Alkalien wird das Allantoïn in Oxalsäure und Ammoniak zerlegt.

Kreatin $C_4H_9N_3O_2, H_2O$.

Kreatin. Das **Kreatin** findet sich im Harne und in der Fleischflüssigkeit aller höheren Thierklassen, in geringer Menge auch im Gehirne und im Blute, es krystallisirt mit 1 Molekül Wasser in kleinen, farblosen, vollkommen durchsichtigen, dem monoklinoëdrischen System angehörenden Krystallen; es löst sich in 74 Th. Wasser, aber fast nicht in kaltem Alkohol. Der Geschmack des Kreatins ist bitter und im Schlunde kratzend. In Barytwasser löst es sich auf und scheidet sich aus demselben ohne Barytgehalt wieder ab. Es hat durchaus keinen basischen Charakter. Merkwürdig ist die Einwirkung starker Mineralsäuren auf Kreatin; während es Salzsäure in der Kälte unverändert löst, wird es in der Siedehitze durch Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, unter Abgabe von 1 Molekül Wasser, in eine Base, in das **Kreatinin** $C_4H_7N_3O$ verwandelt. Mit Aetzbaryt längere Zeit gekocht, zerfällt das Kreatin in Harnstoff und Sarkosin. Beim Erhitzen mit Natron-Kalk entwickelt es Methylamin. Aus dem Harne stellt man das Kreatin dar, indem man den frischen Harn mit etwas Kalkmilch sättigt, mit Chlorcalcium das phosphorsaure Calcium abscheidet, abfiltrirt und eindampft. Die von den ausgeschiedenen Salzen abgegossene Mutterlauge versetzt man mit etwas Chlorzinklösung, wodurch sich eine Zinkverbindung in warzenförmigen Körnern ausscheidet. Der in Wasser gelöste Absatz wird mit Bleihydroxyd versetzt, wodurch Zinkoxyd und Salzsäure unlöslich ausgeschieden werden. Der abgedampfte Rückstand wird mit siedendem Alkohol ausgezogen; das sich Ausscheidende ist Kreatin, während Kreatinin aufgelöst bleibt. Synthetisch erhält man das Kreatin durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Sarkosin und Cyanamid ($C_3H_7NO_2 + NC.NH_2 = C_4H_9N_3O_2$).

Peucedanin $C_{12}H_{12}O_3$.

Peucedanin. Das **Peucedanin** (Imperatorin) findet sich in der Wurzel des *Peucedanum officinale* und der *Imperatoria Ostruthium*. Es krystallisirt aus Aether in glänzenden, farblosen, rhombischen Prismen, die bei 75° schmelzen und sich bei 130° unter geringer Sublimation bräunen. Schmilzt man das Peucedanin im Wasserbade, so wird es nur langsam wieder fest. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether. Mit Basen lässt es sich nicht verbinden, aus seiner Lösung in Alkalien wird es durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Man stellt das Peucedanin durch Ausziehen der Wurzel mit siedendem Alkohol dar, die filtrirte Flüssigkeit giebt bei gelindem Abdampfen Krystalle von Peucedanin, die durch sehr verdünnten kalten Alkohol von der anhängenden braunen Harzmasse befreit werden. Durch Behandeln des Peucedanins mit Salpetersäure erhält man Nitropeucedanin $C_{12}H_{11}NO_5$, und durch längeres Behandeln Oxypikrinsäure $C_6H_3(NO_2)_3O_2$.

Man kann das Peucedanin betrachten als zusammengesetzt aus 1 Molekül Angelicasäure und 1 Molekül Oreoselin; in der That liefert es auch beim Behandeln mit Kaliumhydroxyd beide Körper ($C_{12}H_{12}O_3 + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = C_5H_8\left.\begin{matrix}O\\K\end{matrix}\right\}O + C_7H_6O_2$).

Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$.

Athamantin. Das **Athamantin** findet sich in der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum*, aus der es durch Ausziehen mit Alkohol dargestellt wird; es krystallisirt in langen Prismen, die seifenartig und bitter schmecken, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen lösen. Es schmilzt bei 79° und zerfällt mit Salzsäure oder schwefliger Säure behandelt in einen weissen in Blättchen krystallisirenden Körper Oreoselon $C_{14}H_{10}O_3$, welcher mit dem Benzoësäurehydrid isomer ist, und in Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$.

Orcin $C_7H_8O_2$ oder $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\CH_3\end{matrix}\right.$

Orcin. Das **Orcin** kommt in der Flechte *Variolaria dealbata* und in mehreren anderen Flechten vor; es krystallisirt in kleinen,

farblosen Prismen, die süss schmecken, zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und unzersetzt sublimirt werden können. Es löst sich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch basischessigsaures Blei gefällt. — Man stellt das Orcin dar, indem man die Flechten mit siedendem Alkohol auszieht. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich krystallinisch aus. Das Orcin lösst sich in Alkalien und in Salpetersäure mit blutrother Farbe. Mit Chlorkalk giebt es eine dunkelpurpurrothe Färbung, die schnell ins Dunkelgelbe übergeht. Das Orcin ist ein Zersetzungsproduct der Flechtensäuren: Lecanorsäure, Orsellinsäure, Erythrinsäure, Evernsäure u. s. w. und bildet sich aus denselben durch längere Zeit fortgesetztes Kochen mit Wasser, durch trockene Destillation, durch Behandeln derselben mit Alkalien oder mit concentrirter Schwefelsäure. Eine ähnliche Substanz, wie das Orcin, fand Stenhouse in der *Usnea florida*, *U. hirta*, *U. plicata*, *Ramalina calicaris* u. s. w., die aber in Wasser löslicher als das Orcin war, er nannte diesen Körper Beta-Orcin. Durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak, Wasser und Sauerstoff geht das Orcin in Orceïn $C_7H_7NO_3$ über. Das Orcin ist mit dem Saligenin polymer.

Santonin $C_{15}H_{18}O_3$.

Santonin. Das Santonin (Santoninsäure, Wurmsamenbitter) ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens (*Semen Cynae*, eines Gemenges von Blüten, Blütenknospen und Samen von *Artemisia santonica*); es krystallisirt aus seiner weingeistigen Lösung in perlmutterglänzenden Prismen, die rein bitter schmecken, bei 168° zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, sich unzersetzt sublimiren lassen, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether lösen. Dem Lichte ausgesetzt wird es gelb. Es schmilzt bei 136° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystalinischen Masse erstarrt. Es verbindet sich mit Basen. Das Santonin zeigt saure Eigenschaften und erscheint als krystallisirbares Harz. Die meisten seiner Zersetzungsproducte sind harzartige Substanzen, das Endproduct der Oxydation ist die Bernsteinsäure.

Unter der grossen Anzahl der indifferenten Stoffe, die keine Glycoside sind, seien noch erwähnt das Columbin $C_{21}H_{22}O_7$ in der Wurzel von *Cocculus palmatus*, das Paridin $C_6H_{10}O_3$ in der *Paris quadrifolia*, das Aloin $C_{17}H_{18}O_7$, das wirksame Princip der Aloë,

das Pikrotoxin $C_{10}H_{12}O_4$ in den Kokkelskörnern, das Gentianin $C_{14}H_{10}O_5$ in der Gentianwurzel, das Menyanthin $C_{30}H_{46}O_4$ in dem Fieberklee (*Menyanthes trifoliata*) und das Erythrocentaurin $C_{27}H_{24}O_8$ in dem Tausendgüldenkraut.

5. Farbstoffe oder Chromogene.

Pigmente. Allgemeines über dieselben.

Unter den Farbstoffen (oder Pigmenten) begreift man diejenigen gefärbten Verbindungen, in welche sich viele ungefärbte Körper des Thier- und Pflanzenreiches, sei es durch Oxydation, durch Aufnahme von Ammoniak und Sauerstoff, durch Gährung etc. umwandeln. Allgemeine Eigenschaften der Farbstoffe lassen sich nicht angeben, da sie, ausser dem Gefärbtsein, einen gemeinsamen Charakter nicht besitzen. Die Klasse der Farbstoffe ist ungemein gross und nur sehr wenige von ihnen sind genau bekannt. Sie sind meist fest, geruch- und geschmacklos, lassen sich in der Wärme zum Theil verflüchtigen und werden fast sämmtlich an feuchter Luft unter dem Einflusse des Sonnenlichtes farblos oder heller (verschiessen). Viele derselben gehören zu der Klasse der Extractivstoffe oder sind mit Körpern gemengt, die sich den Harzen nähern. Nur wenige sind krystallisirbar. Chlor bleicht die Pigmente und zerstört ihre Farbe, schweflige Säure bringt sie zum Verschwinden, zerstört sie aber nicht. In Bezug auf die Löslichkeit lässt sich ebenfalls nur Allgemeines sagen; viele sind in Wasser, einige in Alkohol, einige auch in Aether und Oelen löslich. Durch Alkalien werden die meisten Pigmente dunkler gefärbt und wohl auch zerstört. Gewisse Metalloxyde und unlösliche basische Salze haben die Eigenschaft, zu der Lösung eines Pigmentes gesetzt, den Farbstoff aufzunehmen und einen

Lack.

gefärbten Niederschlag, einen Lack, zu bilden. Zu seiner Darstellung setzt man Alaun oder Zinnsalz zu einer ammoniakalisch gemachten Pigmentlösung. Die Lacke sind chemische Verbindungen des Metalloxydes oder des Salzes mit dem Farbstoffe, obgleich bestimmte Verhältnisse bis jetzt nur in wenigen Fällen ermittelt worden sind. — Eine allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Farbstoffe lässt sich nicht geben.

Färberei.

Die Färberei mit organischen Farbstoffen, seien dieselben vegetabilische oder animalische, oder auf chemischem Weg dargestellte Farben wie die Theerfarben, gründet sich auf die Eigenschaft der Farbstoffe, sich entweder für sich oder

vermöge eines Zwischenmittels mit Cellulose, Leinen, Baumwolle und thierischer Faser verbinden zu können. Farbstoffe, die sich für sich mit den genannten Stoffen verbinden können, heissen substantive Farben, solche, die eines Zwischenmittels bedürfen, um auf den Farben haften zu können, adjective Farben. Dergleichen Zwischenmittel sind Körper, die sowohl zum Farbstoff, als auch zu der Faser Verwandtschaft haben und auf diese Weise die Färbung vermitteln; man nennt diese Körper Beizmittel oder Mordants. Die gebräuchlichsten sind: Alaun und essigsaure Thonerde, Zinnoxydlösung und essigsaures Eisenoxyd. Durch diese Körper werden die zu färbenden Zeuge gezogen (vorgebeizt) und dann erst in die Farbenbrühe gebracht. Als Beize für gewisse Farben, wie z. B. für Türkischroth, wendet man auch Oel, Kuhmist und gerbsäurehaltige Flüssigkeiten an.

Einige der wichtigeren Farbstoffe.

Unter den wichtigeren Farbstoffen werden hier einzeln angeführt werden: der Indig, die Farbstoffe des Krapps, des Kampecheholzes, das Purée, der Carmin, das Chlorophyll, das Hämatin, die Curcuma, die Orseille und das Lakmus.

Indig.

Indig.

Der Indig ist ein im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Stoff. In der grössten Menge findet er sich in den Blättern verschiedener Arten der Anilpflanze (*Indigofera*). Ausserdem ist er enthalten im Waid (*Isatis tinctoria*), im *Nerium tinctorium*, *Polygonum tinctorium* etc. Er bildet Massen von tiefblauer Farbe und mattem, erdigem Bruche, die beim Reiben mit einem harten Körper einen glänzend purpurrothen Strich geben. Ausser mineralischen Bestandtheilen enthält der Indig eine leimartige Substanz, einen braunen Körper (Indigbraun), einen rothen Farbstoff (Indigroth) und den eigentlichen Farbstoff, das Indigblau. Der blaue Farbstoff des Indigs ist als solcher nicht in der Pflanze enthalten, dagegen ein anderer farbloser Stoff, das Indican $C_{52}H_{62}N_2O_{34}$, aus welchem sich durch Gährung Indigblau und Zucker bildet:

$$\underbrace{C_{52}H_{62}N_2O_{34}}_{\text{Indican.}} + 4\,H_2O = \underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_2}_{\text{Indigblau.}} + \underbrace{4\,C_6H_{10}O_6}_{\text{Zucker.}}$$

Der Indig wird aus den Indigpflanzen auf die Weise gewonnen,

dass man dieselben mit Wasser eingeweicht gähren lässt; während des Gährens löst sich das Indican auf; die gelbe Flüssigkeit wird durch Schlagen mit Ruthen, Umrühren und Umschaufeln in möglichst vielfache Berührung mit der atmosphärischen Luft gebracht; durch Sauerstoffaufnahme färbt sich der Indig blau, wird zugleich im Wasser unlöslich und setzt sich in blauen Flocken ab, die zusammengeballt
Indigblau. und getrocknet werden. — Das Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ lässt sich aus dem Indig durch Sublimation oder dadurch erhalten, dass man den durch Auskochen mit Salzsäure, Kaliumhydroxyd und Alkohol gereinigten rohen Indig mit Kalk, Eisenvitriol und Wasser zusammenstehen lässt, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, dieselbe dann mit Salzsäure vermischt und der Luft aussetzt, wodurch Indigblau abgeschieden wird. Das Indigblau ist ein blaues krystallinisches, sublimirbares Pulver, das durch Behandeln mit Chromsäure, übermangansaurem Kalium, einem Gemenge von Ferridcyankalium und Kaliumhydroxyd etc. in Isatin $C_{16}H_{10}N_2O_4$ übergeführt wird; derselbe Körper bildet sich auch beim Behandeln des Indigblaues mit gewöhnlicher Salpetersäure, bei längerer Ein-
Indigsäure. wirkung dieser Säure bildet sich zuerst Indigsäure, dann Pikrinsäure. Kocht man eine Lösung von Isatin in Kalilauge, so bildet sich Trioxindol (Isatinsäure) $C_{16}H_{14}N_2O_6$; bringt man dagegen Isatin mit Natriumamalgam zusammen, so entsteht Dioxindol $C_{16}H_{14}N_2O_4$, welches durch weitere Reduction mit Salzsäure und Zinn Oxindol $C_{16}H_{14}N_2O_2$ liefert. Durch Erhitzen des Oxindol mit Zinkstaub entsteht endlich das Indol $C_{16}H_{14}N_2$, farblose, bei 52^0 schmelzende Blätter. Wenn man Indigblau bei Gegenwart eines Alkalis mit Substanzen zusammenbringt, die leicht Sauerstoff aufnehmen, wie mit Schwefelkalium, Eisenoxydul, Zinnoxydul, Schwefelarsenik, gährenden Flüssigkeiten u. s. w., so bildet sich meistens unter Wasserzersetzung Indigweiss oder reducirter Indigo $C_{16}H_{12}N_2O_2$, ein geruch- und geschmackloser Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien, aus welchen Lösungen sich bei Sauerstoffzutritt Indigblau niederschlägt. Das Indigblau löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe auf und bildet eine gepaarte Säure, die Indigschwefelsäure, deren Kaliumsalz unter dem Namen des blauen Carmins bekannt ist. Neuerdings hat man die Synthese des Indigblaues ausgeführt. Man stellt durch Destillation von benzoësaurem und essigsaurem Calcium Acetophenon C_8H_8O dar, welches nach dem Nitriren in das Product $C_8H_7NO_3$ übergeht. Letzteres wird durch Erhitzen

mit einem Gemisch von Natron-Kalk und Zinkstaub in Indigblau übergeführt:

$$2\,C_8H_7NO_3 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2 + 2\,H_2O.$$

Anwendung des Indigs zur Färberei.

Der Indig kann für sich nicht als Pigment angewendet werden; um die Pflanzen- und Thierfaser färben zu können, muss er in den auflöslichen Zustand versetzt werden; dies geschieht in den Indigküpen, in welchen der Indig 1) in dem sogenannten reducirten Zustande, oder 2) in Schwefelsäure gelöst enthalten ist. In ersterem Falle reducirt man mit Eisenvitriol und Kalk (Vitriolküpe), faulendem Harn (Urinküpe), durch Behandeln des Indigs mit Krapp, Kleie, Potasche und Kalk (Waidküpe); das zu färbende Zeug wird in diese Lösung eingetaucht, herausgenommen und noch feucht der Luft ausgesetzt, wo sich Indigblau bildet und mit der Faser eine innige Verbindung eingeht. Im zweiten Falle verhält sich die thierische Wolle gegen die Indigschwefelsäure (sächsisches Blau) wie eine Basis. Bringt man Wolle in die Lösung eines indigschwefelsauren Salzes und setzt eine freie Säure hinzu, so wird die Wolle blau gefärbt.

Krappfarbstoffe.

Krapp

Der Krapp oder die Färberröthe ist die getrocknete Wurzel der *Rubia tinctorum*, einer perennirenden Pflanze aus der Familie der Rubiaceen. Während man früher in dem Krapp nicht weniger als fünf Farbstoffe annahm, ist aus neueren Untersuchungen hervorgegangen, dass diese Wurzel im frischen Zustande nur einen gelben Farbstoff, die Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$, enthält. Diese Säure zerfällt unter dem Einflusse einer eigenthümlichen, in dem Krapp enthaltenen stickstoffhaltigen Substanz, in das Alizarin und in Zucker

$$\underbrace{C_{26}H_{28}O_{14}}_{\text{Ruberythrinsäure.}} + 2\,HO = \underbrace{2\,C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Alizarin.}}$$

Ausserdem findet sich in dem Krapp noch ein rother Körper, das Purpurin oder Rubiacin $C_{14}H_8O_5$, das an sich ohne Färbevermögen, aber in Verbindung mit Alizarin den Färbeprocess unterstüzt. Das Alizarin $C_{14}H_8O_4$ erscheint in glänzenden, orangegelben Krystallen, die auf einem Platinblech erhitzt, schmelzen, und sich unverändert sublimiren lassen; es löst sich in siedendem Wasser ein wenig und

zwar mit gelber Farbe auf; wird die Lösung abfiltrirt, so wird sie durch die in dem Filtrirpapier gewöhnlich enthaltenen Alkalien und Erden roth gefärbt. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefern Alizarin und Purpurin Oxalsäure und Phtalsäure. Nach den Untersuchungen von Graebe und Liebermann ist das Alizarin ein Derivat des Anthracens $C_{14}H_{10}$ oder des Anthrachinons $C_{14}H_8O_2$. Das Alizarin, welches man gegenwärtig in grosser Menge aus dem Anthracen (s. d.) darstellt, ist Dihydroxylanthrachinon $C_{14}H_6{}^{O_2}_{(OH)}$ und das Purpurin Trihydroxylanthrachinon $C_{14}H_5{}^{O_2}_{(OH)_3}$.

Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$.

Hämatoxylin. Das Hämatoxylin ist der Farbstoff des Campechen- oder Blauholzes (*Hämatoxylon campechianum*), und wird aus dem wässerigen Extracte desselben mittelst Aether ausgezogen. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln, die intensiv süssholzartig schmecken, sich nicht sublimiren lassen, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Die Lösung in Wasser ist farblos, geht aber durch die geringste Menge von Ammoniakdunst schon in eine purpurrothe über; Kali färbt die Lösung veilchenblau; Bleizucker fällt die Hämatoxylinlösung weiss, der Niederschlag nimmt unter Sauerstoffaufnahme eine dunkelblaue Farbe an. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Essigsäure einen rostfarbenen Niederschlag von Hämateïn $C_{16}H_{12}O_6$. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bildet das Hämatoxylin Pyrogallussäure.

Purée.

Purée. Die Purée oder das Jaune indien (*indian-yellow*, Kameelharn) ist ein gelber, aus Ostindien und China eingeführter Farbstoff, von dem man vermuthet, dass er animalischen Ursprungs sei und aus einer Concretion bestehe; nach einer anderen Ansicht soll er aus dem Harne von Büffeln, Kameelen u. s. w. erhalten werden und sich daraus absetzen, wenn diese Thiere die Früchte von *Mangostana mangif.* gefressen haben. Der färbende Bestandtheil besteht aus der Magnesiaverbindung einer eigenthümlichen Säure, der Euxan-

thinsäure (Puréesäure) $C_{24}H_{18}O_{11}$. Diese Säure krystallisirt in seidenglänzenden, gelben Nadeln. Beim Behandeln mit Salpetersäure geht die Euxanthinsäure in eine Nitrosäure, in Oxypikrinsäure oder Styphninsäure über.

Carmin $C_{17}H_{18}O_{10}$.

Carmin.

Die Carminsäure ist der Farbstoff der Cochenille (*Coccus Cacti*), einer Art Schildlaus, die auf den Opuntiapflanzen lebt. Derselbe Stoff kommt auch in der deutschen und polnischen Cochenille (*C. Ilicis* und *polonicus*) vor; er wird aus denselben durch Alkohol ausgezogen, die Lösung wird mit essigsaurem Blei gefällt, der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte rothe Lösung zur Trockene verdunstet. Die Carminsäure spaltet sich durch verdünnte Schwefelsäure und andere Agentien in Carminroth (Carmin), welche neben der Carminsäure schon fertig gebildet in der Cochenille sich findet, und in Dextrose:

$$\underbrace{C_{17}H_{18}O_{10}}_{\text{Carminsäure.}} + 3\,H_2O = \underbrace{C_{11}H_{12}O_7}_{\text{Carminroth.}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose.}}.$$

Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$.

Carthamin.

In den getrockneten Zwitterblumen der Safflorpflanze (*Carthamus tinctorius*), einer einjährigen Pflanze aus der Familie der Compositen findet sich ein rother und ein gelber Farbstoff. Letzterer kann durch Wasser extrahirt werden, der rothe, das Carthamin, dagegen durch eine Lösung von kohlensaurem Natrium. Aus dieser Lösung wird der Farbstoff durch Essigsäure niedergeschlagen. Er erscheint als eine metallisch glänzende, goldgrüne Masse, die sich in Alkohol und Alkalien leicht löst und vor dem Bekanntwerden der Theerfarben zum Rothfärben der Seide vielfach Anwendung fand.

Chlorophyll.

Chlorophyll.

Der grüne Farbstoff der Blätter ist unter allen Farbstoffen der am weitesten verbreitete, und es ist wahr-

scheinlich, dass derselbe in allen Pflanzen dieselbe Beschaffenheit habe. Man nennt diesen Farbstoff das Chlorophyll oder das Blattgrün und erhält es aus den Blättern durch Ausziehen mit Aether und Vermischen des Auszuges mit Alkohol, wodurch das mit aufgelöste Wachs ausgeschieden wird. Die Chlorophylllösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser gemischt; das Chlorophyll fällt hierdurch als grüne amorphe Masse zu Boden. Wie es scheint, ist das Chlorophyll ein Gemenge eines blauen Farbstoffes mit einem gelben, denn behandelt man Chlorophyll mit Aether, so löst sich ein gelber Farbstoff, das Phylloxanthin (Xanthophyll), welches auch der Stoff ist, welcher im Herbst die Blätter gelb färbt; beim weiteren Behandeln mit Salzsäure löst sich ein blauer Farbstoff, das Phyllocyanin.

Curcuma.

Curcuma. In der Wurzel der *Curcuma longa* ist ein gelber, harzartiger Farbstoff enthalten, den man durch Ausziehen derselben mit siedendem Alkohol darstellt. Dieser Farbstoff (Curcumin, $C_{10}H_{10}O_3$) ist röthlichbraun, in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Alkalien lösen ihn mit braunrother Farbe, welche Farbe durch Säuren wieder in Gelb übergeht. Dieser Eigenschaft wegen benutzt man mit Curcuma gefärbtes Papier als Reagens.

Orseille.

Orseille. Die Orseille ist ein aus mehreren Flechten (*Roccella tinctoria*, *Usnea*, *Lecanora*, *Gyrophora*, *Variolaria*, *Ramalina* u. s. w.) erhaltener rother Farbstoff, der aber darin nicht präformirt enthalten, sondern erst durch Gährung derselben mit faulem Harn erzeugt worden ist; die Orseille erscheint als röthlicher Teig, von eigenthümlich veilchenartigem Geruche und alkalischem Geschmacke. Die genannten Flechten enthalten eine Anzahl Säuren, Orseillesäure, Evernsäure, Usninsäure, welche das mit einander gemein haben, dass sie beim Behandeln mit alkalischen Flüssigkeiten eine Zersetzung erleiden, in welcher neben indifferenten Körpern eine Säure, meist die Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ auftritt, welche indess leicht selbst wieder in

Orcin und in Kohlensäure sich spaltet. Das Orcin $C_7H_8O_2$ oder $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} (OH)_2 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$ geht nun bei der Bereitung der Flechtenfarbstoffe in das dunkelrothgefärbte Orceïn $C_7H_7NO_3$ (vergl. S. 480) über, welches die Basis der Orseille und des ihr ähnlichen Persio's ist.

Lakmus. Der Lakmus wird auf dieselbe Weise wie die Orseille und zwar aus denselben Flechten erhalten, nur mit dem Unterschiede, dass hier die Gährung weiter vorgeschritten und der rothe Farbstoff durch Zusatz von Kalk in einen blauen, Azolitmin $C_7H_7NO_4$ umgewandelt worden ist.

$$\underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin.}} + NH_3 + 4O = \underbrace{C_7H_7NO_4}_{\text{Azolitmin.}} + 2H_2O_2$$

Die Auflösung dieses blauen Pigmentes in Wasser ist die bekannte Lakmustinctur.

Ausser vorstehenden Farbstoffen sind noch folgende weniger wichtige zu erwähnen:

Gelbe Farbstoffe: Das Bixin aus dem Orlean von *Bixa Orellana;* das Luteolin oder Waugelb aus dem Wau (*Reseda luteola*); das Morin aus dem Gelbholz (*Morus tinctoria*); das Quercitrin aus dem Quercitron, der Rinde von *Quercus nigra* (dadurch interessant, dass es beim Kochen mit verdünnten Säuren in Quercetin und Zucker sich zerlegt; durch Behandeln des Quercetin's mit Kalilauge bildet sich neben anderen Producten Phloroglucin; vergl. S. 470); der Polychroit aus dem Safran (*Crocus sativus*); das Rhabarbarin, Rheïn, Pariëtin oder Chrysophansäure aus der Rhabarberwurzel und dem *Lichen parietinus;* das Morindin aus der *Morinda citrifolia.*

Rothe Farbstoffe: Das Draconin aus dem Drachenblute, dem Harze von *Dracaena Draco;* das Santalin aus dem rothen Sandelholz (*Pterocarpus santalinus*); das Anchusin aus der Alkannawurzel (*Anchusa tinctoria*); das Brasilin aus dem Fernambukholze (*Caesalpina echinata*); letzteres, von der Formel $C_{22}H_{22}O_7$ scheint im Derivat des Hämatoxylins zu sein.

III. Die organischen Säuren.

Die organischen Säuren. Allgemeine Eigenschaften derselben. Die in der Natur vorkommenden organischen Säuren finden sich theils frei, theils in Form von

Calcium-, Kalium-, Magnessiumsalzen, theils an organische Basen gebunden. Obgleich die meisten organischen Säuren gewissen Pflanzenarten angehören, giebt es deren doch von allgemeiner Verbreitung. So kommen Oxalsäure, Gerbsäure und Weinsäure in einer grossen Anzahl von Vegetabilien vor. Allgemeine Eigenschaften der organischen Säuren lassen sich nur wenige angeben; zu denselben gehören die Löslichkeit im Wasser — davon ausgenommen sind: Harnsäure, Schleimsäure und die nicht flüchtigen Fettsäuren — saure Reaktion und das Vermögen, mit Basen meist krystallinische Salze bilden zu können. Die organischen Säuren können ebenso wie die anorganischen Säuren neutrale und saure Salze bilden. Die meisten organischen Säuren verkohlen in der Hitze; einige lassen sich jedoch auch ohne Zersetzung verflüchtigen, andere geben beim Erhitzen Pyro- oder Brenzsäuren. Die Salze der organischen Säuren werden beim Erhitzen zersetzt; die Salze der Alkalien sind sämmtlich in Wasser löslich; beim Verbrennen an der Luft hinterlassen sie kohlensaure Salze.

Sättigungscapacität derselben.

H. Davy hegte die Ansicht, dass alle Säuren als Wasserstoffsäuren zu betrachten seien, dass bei ihrer Verbindung mit Basen Wasser ausgeschieden werde, und dass das Radikal der Base den behufs der Wasserbildung ausgeschiedenen Wasserstoff ersetze, wodurch ein Salz entstehe. Liebig, Gerhardt u. A. haben nun die Ansicht Davy's auch auf die organischen Säuren übergetragen, und betrachten alle organischen Säuren als Wasserstoffsäuren, die, mit Basen zusammengebracht, so viel Wasserstoff an den Sauerstoff des Metalloxydes abgeben, als zur Bildung von Wasser erforderlich ist; das freigewordene Metall tritt dann an die Stelle des ausgeschiedenen Wasserstoffs. Dieser Ansicht zur Folge hängt die Sättigungscapacität einer organischen Säure von dem durch ein Metall ersetzbaren Wasserstoff ab. Man theilt die organischen Säuren ein in ein-, zwei- und dreiatomige Säuren, je nachdem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch ein Metall ersetzt werden können, oder nach der neueren Anschauungsweise, je nachdem sie von dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ abgeleitet sind.

Beispiele einatomiger Säuren: Essigsäure, Ameisensäure, Cyansäure; zweiatomiger Säuren: Weinsäure, Oxalsäure; dreiatomiger Säuren: Citronensäure, Aepfelsäure, Cyanursäure.

1. Säuren, deren Radikal Kohlenoxyd oder Carboxyl ist.

Säuren mit dem Radikal Kohlenoxyd. Die hierher gehörigen Säuren gehören der anorganischen Chemie so gut wie der organischen an; es sind folgende vier Säuren:

Oxalsäure,
Honigsteinsäure,
Krokonsäure,
Rhodizonsäure.

Oxalsäure (Dicarboxyl) $C_2H_2O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH.\end{matrix}\right.$

Oxalsäure. Vorkommen. Die Oxalsäure, Kleesäure oder Sauerkleesäure findet sich mit Eisenoxyd verbunden in dem Mineral Humboldtit, im Pflanzenreiche in den Oxalis- und Rumexarten an Kalium, in den Salicornia- und Salsola-Arten an Natrium, in der Rhabarberwurzel, in vielen Flechtenarten an Calcium gebunden. Sie kommt ferner in den Blasensteinen vor und tritt als Zersetzungsproduct der Harnsäure, der Hefe, als Oxydationsproduct bei der Einwirkung der Salpetersäure oder von schmelzendem Kaliumhydroxyd auf Holz, Zucker, Stärke und überhaupt sehr vieler organischen Substanzen auf.

Eigenschaften der Oxalsäure. Die krystallisirte Oxalsäure ist als $C_2H_2O_4$, $2\,H_2O$ zu betrachten; sie krystallisirt in monoklinoëdrischen Säulen, ist ohne Geruch, von stark saurem Geschmack, löst sich in 8 Th. Wasser und 4 Th. Alkohol. An trockner Luft verliert sie ihr Wasser und zerfällt zu einem weissen Pulver. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser; ein anderer Theil zerlegt sich in Kohlensäure und Ameisensäure, ein dritter Theil sublimirt unverändert. Ueberschüssige concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Oxalsäure in gleiche Volumina Kohlenoxydgas und Kohlensäure.

Diese Einwirkung der Schwefelsäure erstreckt sich auch auf die oxalsauren Salze; sie erfolgt, indem die Schwefelsäure der Oxalsäure ihre Basis, sei dieselbe nun Wasser oder Metalloxyd, entzieht, ohne welche diese Säure nicht bestehen kann. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Oxalsäure in Kohlensäure, während sie selbst zu Untersalpetersäure reducirt wird. Aehnlich verhalten sich die Super-

oxyde. Die Eigenschaft derselben benutzt man, um den Gehalt mancher Körper an reinem Superoxyd, wie z. B. beim Braunstein (s. S. 260) kennen zu lernen. Die Lösungen mehrerer Salze der edlen Metalle, ausgenommen des Platins, werden durch Oxalsäure regulinisch gefällt. Die Oxalsäure steht an Verwandtschaft zu den Basen den stärksten unorganischen Säuren nicht nach; sie bildet neutrale, basische, saure und Doppelsalze.

Darstellung der Oxalsäure. Man stellt die Oxalsäure dar 1) aus dem zweifach-oxalsauren Kalium, indem man dasselbe mit kohlensaurem Kalium sättigt, mit neutralem essigsauren Bleioxyde fällt und das entstandene oxalsaure Bleioxyd mittelst Schwefelsäure zersetzt; 2) durch Behandeln von Zucker oder Stärke mit Salpetersäure. Im ersteren Falle rührt man das oxalsaure Blei mit der fünffachen Menge Wasser an und setzt die Hälfte vom Gewichte des Bleisalzes an Schwefelsäure hinzu. Die vom ausgeschiedenen schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Bleiglätte versetzt, die letzte Spur von Blei durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas entfernt und die filtrirte Lösung zum Krystallisiren abgedampft. Im letzteren Falle erwärmt man Zucker oder Stärke mit Salpetersäure, wobei beträchtliche Mengen von Salpetergas entweichen; aus der zurückbleibenden Flüssigkeit scheidet sich die Oxalsäure krystallinisch aus; 3) durch Behandeln von Sägespänen mit schmelzendem Natriumhydroxyd erhält man auch Oxalsäure; 4) synthetisch stellt man die Oxalsäure durch Oxydation von Acetylen mit übermangansaurem Kalium dar:

Aus dem Bleisalz.

$$C_2H_2 + 2\,O_2 = C_2H_2O_4$$

oder 5) durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natrium, welches bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt ist:

$$2\,CO_2 + Na_2 = C_2Na_2O_4.$$

Oxalsaure Salze. Die oxalsauren Salze der Alkalien sind auflöslich, die übrigen Salze sind alle unlöslich. In der Hitze zersetzen sie sich ohne Verkohlung und es bleibt in den meisten Fällen ein kohlensaures Salz zurück, während Kohlenoxyd entweicht; zuweilen entweicht aber auch Kohlensäure und es bleibt regulinisches Metall zurück, wie es z. B. der Fall ist mit dem oxalsauren Nickel.

Sauerkleesalz. Das zweifach oder saure oxalsaure Kalium, Sauerkleesalz (*Oxalium s. Sal acetosellae*) C_2HKO_4, $2\,H_2O$ ist diejenige Verbindung, die sich häufig in den Pflanzensäften findet. Man stellt dieses Salz aus dem ausgepressten Safte, durch Reinigen, Klären und Abdampfen desselben dar; es krystallisirt in schiefen

rhombischen Säulen und löst sich in 40 Th. kaltem und 6 Th. heissem Wasser. Man benutzt dieses Salz häufig zum Entfernen von Tintenflecken aus Zeugen. Aus dieser Verbindung stellt man durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalium das neutrale-oxalsaure Kalium $C_2K_2O_4$, H_2O und durch Hinzufügen von 1 Molekül Oxalsäure das vierfach-oxalsaure Kalium $C_2HKO_4 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$ dar. Auch letzteres Salz kommt nicht selten unter dem Namen Kleesalz vor.

Oxalsaures Ammoniak. Das oxalsaure Ammoniak $C_2(NH_4)_2O_4 + 2H_2O$ krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln von salzigem Geschmack und verwittert an der Luft. Man wendet dieses Salz als Reagens auf Kalk an. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Oxamid:

$$\underbrace{C_2(NH_4)_2O_4}_{\text{Oxalsaures Ammoniak.}} = 2H_2O + \underbrace{C_2O_2, N_2H_4}_{\text{Oxamid.}}$$

Durch Erhitzen von zweifach oxalsaurem Ammoniak erhält man eine Verbindung von Oxamid mit Oxalsäure, die Oxaminsäure $C_4H_6N_2O_6$. Destillirt man oxalsaures Ammoniak mit Phosphorsäure, so bildet sich Cyan $C_2(NH_4)_2O_4 - 4H_2O = C_2N_2$); beim Behandeln von Cyan mit Kali bilden sich dagegen Oxalsäure und Ammoniak.

Reagentien auf Oxalsäure. Die Oxalsäure unterscheidet sich von allen anderen organischen Säuren durch die Eigenschaft, alle aufgelösten Calciumsalze zu zersetzen und unlösliches oxalsaures Calcium zu bilden. Selbst Gypslösung wird durch Oxalsäure gefällt. Dieser Niederschlag ist in Essigsäure nicht löslich. Mit Natriumsalzen giebt Oxalsäure (im Ueberschuss angewendet) einen Niederschlag von zweifach-oxalsaurem Natrium. Goldsalze werden leicht durch Oxalsäure reducirt. Schwefelsäure entwickelt aus trockner Oxalsäure und den oxalsauren Salzen Kohlenoxyd und Kohlensäure, ohne dass sich Kohle ausscheidet; indem man das sich entwickelnde Gasgemenge durch Kalkwasser in ein Probirglas gelangen lässt, wird die Kohlensäure von dem Kalkwasser aufgenommen, und das Kohlenoxydgas kann dann leicht an seinen Eigenschaften erkannt werden. Die oxalsauren Salze schwärzen sich beim Erhitzen nicht. Das Bleisalz hinterlässt beim Glühen reines Bleioxyd, das sich vollkommen in Essigsäure löst, während die Bleisalze aller anderen organischen Säuren Gemenge von Bleioxyd mit metallischem Blei hinterlassen.

Mellithsäure $C_{12}H_6O_{12}$ oder $C_6(CO.OH)_6$.

Mellithsäure. Die Mellithsäure findet sich im Honigstein oder Mellith, einem in den Braunkohlenlagern bei Artern in Thüringen und in Mähren vorkommenden Mineral. Sie ist darin an Aluminium gebunden. Künstlich erhält man sie durch Oxydation von Holzkohle mit einer alkalischen Lösung von Uebermangansäure. Sie erscheint in krystallisirtem Zustande als eine aus Krystallnadeln bestehende Masse, welche sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Die wässerige Lösung ist von stark saurem Geschmack. Man erhält sie aus dem Honigstein, indem man denselben mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, das entstandene honigsteinsaure Ammoniak mit essigsaurem Blei fällt und das honigsteinsaure Blei durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das honigsteinsaure Ammoniak zerfällt beim Erhitzen in eine Amidverbindung, das Paramid (Mellimid) $C_{12}H_3N_3O_6$, und das Ammoniak einer Säure, der Euchronsäure $C_{12}H_4N_2O_8$, welche die Eigenschaft hat, sich, mit metallischem Zink zusammengebracht, in einen indigblauen Körper, das Euchron, umzuwandeln. Wird Honigsteinsäure sehr langsam aus einer Retorte destillirt, so bildet sich eine Brenzsäure, die Pyromellithsäure $C_6H_2(CO.OH)_4$. Mit überschüssigem Aetzkalk destillirt, zerfällt die Mellithsäure in Benzol und in Kohlensäure:

$$C_{12}H_6O_{12} = C_6H_6 + 6\,CO_2.$$

Rhodizonsäure $C_3H_6O_7$ und Krokonsäure $C_5H_2O_5$.

Rhodizonsäure. Wenn man den schwarzen Körper, der sich als Nebenproduct bei der Bereitung des Kaliums (s. S. 183) bildet, in Wasser löst, so erhält man eine rothe Lösung, welche ihre rothe Färbung dem Vorhandensein des Kaliumsalzes einer Säure, der Rhodizonsäure verdankt. Man erhält sie aus dem Kaliumsalz in farblosen rhombischen Prismen, die sich in Wasser und Alkohol zu ungefärbten Lösungen lösen. Die wässerige Lösung wird beim Erwärmen gelb, beim Kochen roth, beim Erkalten wird sie wieder farblos. Die Rhodizonsäure bildet mit den Basen vorzugsweise rothgefärbte Verbindungen. Dampft man die Lösung des rhodizonsauren Kalium ab,

so zerfällt diese Säure durch Austritt der Elemente des Wassers und bildet Krokonsäure:

$$\underbrace{C_5H_6O_7}_{\text{Rhodizon-Säure.}} - 2\,H_2O = \underbrace{C_5H_2O_5}_{\text{Krokon-Säure.}}$$

Die Krokonsäure bildet blass schwefelgelbe, blätterige oder körnige Krystalle, welche bei 100° zu einem hellgelben Pulver zerfallen. Bei 120° zersetzt sie sich unter Abscheidung von Kohle. Ihre Salze sind gelb.

2. Die Gruppe der fetten Säuren.

Die in diese Gruppe gehörigen Säuren sind einbasisch und haben die allgemeine Formel $(CH_2)_n + 2\,O$; die Säuren dieser Gruppe sind:

Ameisensäure	$C\,H_2\,O_2$	Laurostearinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$
Essigsäure	$C_2\,H_4\,O_2$	Cocinsäure	$C_{13}H_{26}O_2$
Propionsäure	$C_3\,H_6\,O_2$	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$
Buttersäure	$C_4\,H_8\,O_2$	Stillistearinsäure	$C_{15}H_{30}O_2$
Valeriansäure	$C_5\,H_{10}O_2$	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$
Capronsäurs	$C_6\,H_{12}O_2$	Bassiasäure	$C_{18}H_{36}O_2$
Oenanthsäure	$C_7\,H_{14}O_2$	Behensäure	$C_{21}H_{42}O_2$
Caprylsäure	$C_8\,H_{16}O_2$	Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$
Pelargonsäure	$C_9\,H_{18}O_2$	Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$		

Von den vorstehenden Säuren nennt man die Glieder von der Propionsäure an bis zur Caprinsäure einschliesslich, die flüchtigen fetten Säuren. In Bezug auf die Gruppirung der Atome in den Gliedern der Ameisensäuregruppe sind mehrere Ansichten geltend; nach der einen (gegenwärtig kaum noch adoptirten) Ansicht betrachtet man diese Säuren einfach als Oxydhydrate eines sauerstofffreien Radikals, wie z. B. des Formyl CH, Acetyl C_2H_3, Propionyl C_3H_5, Butyryl C_4H_7, Valeryl C_5H_9 u. s. w.; nach einer anderen Ansicht sind diese Säuren abgeleitet vom Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, in welchem H ersetzt ist durch ein gepaartes Radikal, bestehend aus einem Kohlenwasserstoff, der ein Alkoholradikal eines einatomigen Alkohols ist nebst Carbonyl CO; dieser Ansicht zufolge ist in der Essigsäure das Alkoholradikal Methyl CH_3, in der Propionsäure

Aethyl C_2H_5, in der Buttersäure Propyl C_3H_7, in der Valeriansäure Butyl C_4H_9, in der Capronsäure Valyl C_5H_{11} vorhanden. Betrachten wir die Ameisensäure als Ausgangspunkt, so ist:

in der Essigsäure	das Radikal	$CH_3 . CO$	$= C_2H_3O$
„ „ Propionsäure	„ „	$C_2H_5 . CO$	$= C_3H_5O$
„ „ Buttersäure	„ „	$C_3H_7 . CO$	$= C_4H_7O$
„ „ Valeriansäure	„ „	$C_4H_9 . CO$	$= C_5H_9O$
„ „ Capronsäure	„ „	$C_5H_{11} . CO$	$= C_6H_{11}O$

Zu Gunsten dieser Ansicht spricht die Thatsache, dass die Säuren dieser Gruppe aus Verbindungen der Alkoholradikale und aus Kohlensäure synthetisch hergestellt werden können, so giebt z. B.

$$\underbrace{C_2H_5 . Na}_{\text{Aethyl-Kalium.}} + \underbrace{CO . O}_{\text{Kohlensäure.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_5 . CO \\ K \end{matrix}\right\} O}_{\text{Propionsaures Kali.}}$$

Nach der Theorie der chemischen Structur ist:

$$\text{die Ameisensäure} \left\{\begin{matrix} H \\ CO . OH \end{matrix}\right.$$

$$\text{„ Essigsäure} \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO . OH \end{matrix}\right.$$

$$\text{„ Propionsäure} \left\{\begin{matrix} CH_2 . CH_3 \\ CO . OH \end{matrix}\right.$$

$$\text{„ Buttersäure} \left\{\begin{matrix} CH_2 . C_2H_5 \\ CO . OH \end{matrix}\right.$$

$$\text{„ Valeriansäure} \left\{\begin{matrix} CH_2 . C_3H_7 \\ CO . OH \end{matrix}\right.$$

u. s. w.

In neuerer Zeit ist es gelungen, mehrere Glieder der Ameisensäuregruppe als Anhydride darzustellen; diese Substanzen sind nicht mehr Säuren und erlangen die salzbildende Eigenschaft erst, wenn sie durch längere Digestion mit Wasser und Alkalien durch Aufnahme der Elemente des Wassers in sogenannte Säurehydrate übergegangen sind. Die allgemeine Vorschrift der Darstellung dieser wasserfreien Säuren oder Anhydride ist folgende: Man bringt 1) das Natriumsalz der betreffenden Säure mit Phosphoroxychlorür $POCl_3$ zusammen; z. B.

$$\underbrace{\text{essigsaures Natrium}}_{6(C_2H_3NaO_2)} \text{ und } \underbrace{\text{Phosphoroxychlorür}}_{2\,POCl_3}$$

geben

$$\underbrace{\text{phosphorsaures Natrium}}_{2\left.\begin{matrix}PO\\Na_3\end{matrix}\right\}O_3} \text{ und } \underbrace{\text{Acetylchlorür}}_{6\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

2) Man lässt das Chlorür des betreffenden (sauerstoffhaltigen) Radikales von Neuem auf das Natriumsalz der betreffenden Säure einwirken:

$$\underbrace{\text{Acetylchlorür}}_{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}} \text{ und } \underbrace{\text{essigsaures Natrium}}_{C_2H_3NaO_2}$$

geben

$$\underbrace{\text{Chlornatrium}}_{ClNa} \text{ und } \underbrace{\text{Essigsäureanhydrid}}_{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O}$$

Ameisensäure $CH_2O_2 = \left.\begin{matrix}H\,.\,CO\\H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}H\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$

Ameisensäure. Vorkommen und Bildung derselben.

Die Ameisensäure (Formylsäure) findet sich in den Ameisen und wahrscheinlich auch in den Brennstacheln und Giftorganen anderer Insekten. Sie kommt ferner in den Brennnesseln und in faulendem Kiefernholz, in welchem letzteren sie jedenfalls durch Oxydation des darin enthaltenen Terpentinöls entstanden ist, vor. Ausserdem bildet sie sich: 1) wenn Stärke, Zucker, Weinsäure etc. mit Superoxyden (Mangansuperoxyd) und Schwefelsäure oder mit Chromsäure oder mit übermangansaurem Kalium der Destillation unterworfen werden; bei Anwendung von Weinsäure ist der Vorgang folgender:

$$\underbrace{C_4H_6O_6}_{\text{Weinsäure,}} + MnO_2 + H_2SO_4 = \underbrace{4\,CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure;}} + MnSO_4$$

2) Wenn Holzgeist der oxydirenden Wirkung von Platinmohr etc. ausgesetzt wird; die Ameisensäure bildet sich dann auf dieselbe Weise, wie die Essigsäure aus dem Weingeist:

$$\underbrace{CH_4O}_{\text{Holzgeist,}} + 2\,O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure;}} + H_2O$$

3) Wenn Holzgeist mit einem Gemenge von gebranntem Kalk und Natriumhydroxyd erhitzt wird.

$$CH_4O + \left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O = CHNaO_2 + 4\,H$$

4) Wenn Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) mit Kalilauge gekocht wird:

$$CHN + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O = CHKO_2 + NH_3.$$

Es ist hierbei zu bemerken, dass sich die Cyanwasserstoffsäure als das Nitril der Ameisensäure, als Formylnitril betrachten lässt.

5) Durch directes Zusammentreten von Kohlenoxydgas mit Wasser; werden nach Berthelot Glaskolben, welche schwach befeuchtetes Kaliumhydroxyd enthalten, mit Kohlenoxydgas gefüllt und nach dem Zusammenschmelzen kürzere Zeit im Wasserbade erhitzt, so zeigt sich bei nachherigem Oeffnen das Kohlenoxyd absorbirt und das Kali theilweise in ameisensaures Kalium verwandelt:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + CO = CHKO_2.$$

6) Bei der Destillation eines Gemisches von trockner Oxalsäure mit Sand; oder bei der Destillation von oxalsaurem Glycerin.

Die Ameisensäure erzeugt sich ferner bei der Reduction des Kupferoxydes zu Oxydul durch Dextrose und Levulose (vergl. S. 428), bei der Bildung des Bittermandelöls aus Amygdalin, neben Chloroform bei der Spaltung des Chloralhydrates u. s. w.

Eigenschaften der Ameisensäure.

Die Ameisensäure bildet eine farblose, stark sauer riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit von 1,23 spec. Gewichte. Unter 0^0 krystallisirt sie in Blättchen und siedet bei 100^0. Mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxydgas ($CH_2O_2 = CO + H_2O$). Metalloxyde, die leicht ihren Sauerstoff verlieren, *oxydiren die Ameisensäure; sie reducirt daher die edlen Metalloxyde unter Kohlensäureentwickelung* $CH_2O_2 + Ag_2O = CO_2 + H_2O + 2\,Ag$.

Darstellung der Ameisensäure.

Die durch Destillation der Ameisen mit Wasser, oder von Stärke oder Weinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Blei digerirt und das bei 100^0 getrocknete ameisensaure Blei in einem weiten Glasrohre,

an dessen einem Ende sich ein engeres, in einem rechten Winkel gebogenes Glasrohr befindet, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, welches auf der entgegengesetzten Seite einströmt. Es entsteht hierbei Schwefelblei und Ameisensäure, welche letztere durch Erwärmen mittelst einer Lampe in das bei der Mündung der gebogenen Glasröhre untergestellte Gefäss destillirt wird. Am einfachsten erhält man die wasserhaltige Ameisensäure durch Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und Oxalsäure.

Ameisensaure Salze und Reagentien auf Ameisensäure.

Die ameisensauren Salze oder Formiate sind zum grössten Theile krystallisirbar, im Wasser und Alkohol löslich; sie haben mit den essigsauren Salzen grosse Aehnlichkeit, unterscheiden sich aber von diesen durch ihre Reductionsfähigkeit der edlen Metalle, sowie durch die Nichtlöslichkeit des ameisensauren Blei im Alkohol. Die Ameisensäure kann nur mit der Essigsäure verwechselt werden, die bei der letzteren angeführten Reagentien lassen sich daher auch hier anwenden, um negativ die Ameisensäure anzuzeigen.

Chloroform.

Chloroform, Chlorformyl oder Bichlormethyl $CHCl_3$ oder $\left.\begin{matrix}CHCl_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ erscheint als durchsichtige, farblose Flüssigkeit von 1,525 spec. Gewichte, angenehm ätherischem Geruche, bei 62° siedend, die sich im Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, nur wenig aber im Wasser löst. Das Chloroform lässt sich an der Luft nicht entzünden. Kocht man dasselbe mit einer weingeistigen Kalilösung, so zersetzt es sich mit dem Kali in Ameisensäure und Chlorkalium. Man stellt das Chloroform dar, indem man 1 Th. unterchlorigsauren Kalk (Chlorkalk) mit 3 Th. Wasser und $^1/_8$ Th. Alkohol destillirt; das aus zwei Schichten bestehende Destillat vermittelst einer Pipette trennt und das erhaltene Chloroform durch Destillation über Schwefelsäure entwässert. Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas, Chlormethyl, so wie bei der Destillation von Holzgeist, Weingeist, Aceton, essigsauren Salzen etc. mit Chlorkalk. Bei der Spaltung des Chloralhydrates mit Alkalien erhält man ebenfalls Chloroform. Eine charakteristische Reaction ist der widrige Geruch von Isonitril, der sofort wahrgenommen wird, wenn man die zu prüfende Flüssigkeit in eine Mischung von Anilin und alkoholischer Kalilösung eingiesst und erwärmt. Die Anwendung des Chloroforms als Betäubungsmittel ist bekannt.

Essigsäure $C_2H_4O_2$ oder $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO.OH\end{matrix}\right.$

Essigsäure. Vorkommen und Bildungsweise derselben.

Die Essigsäure (*Acetylsäure*) kommt in der Natur als essigsaures Kalium im Frühling in dem Safte vieler Bäume vor. Sie bildet sich bei der Destillation organischer, stickstofffreier Substanzen wie des Holzes (Holzessig), hauptsächlich aber durch Oxydation des Alkohols ($C_2H_6O + 2O = C_2H_4O_2 + H_2O$); letztere Bildung geht meistens unter Mitwirkung eines Fermentes, der Essigmutter, vor sich; sie entsteht ferner bei der Destillation von Leim, Caseïn und Fibrin mit Braunstein und Schwefelsäure, beim Schmelzen von Zucker, Stärkemehl, Weinsäure, Citronensäure etc. mit Kaliumhydroxyd. Sie bildet sich endlich durch Kochen von Cyanmethyl (Acetonitril) mit Kalilauge oder durch die Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl ($CO_2 + CH_3 . Na = C_2H_3NaO_2$).

Eigenschaften der Essigsäure.

Die Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit, schmeckt und riecht durchdringend sauer, zieht aus der Luft Wasser an und verbindet sich mit demselben in allen Verhältnissen. Bei 0^0 bildet sie eine feste, krystallinische Masse, welche erst bei 16^0 schmilzt. Sie siedet bei 119^0; ihr Dampf lässt sich entzünden. Beim Vermischen der Essigsäure mit Wasser findet Verdichtung statt; diese Verdichtung verhindert, dass der Gehalt an reiner Essigsäure im Essig durch das Aräometer bestimmt werden kann. Die reine Essigsäure hat ein spec. Gewicht von 1,063, mit 55 Th. Wasser 1,074, mit 112,5 Th. Wasser wieder das spec. Gewicht von 1,063. Die Essigsäure löst Campher, verschiedene Harze, ätherische Oele, Eiweiss und Fibrin.

Darstellung der Essigsäure.

Man stellt die Essigsäure dar, indem man Essig mit kohlensaurem Natron sättigt, zur Trockne abdampft und das entstandene essigsaure Natron mit Schwefelsäure destillirt. Enthält die überdestillirte Essigsäure schweflige Säure, so destillirt man sie nochmals über Magansuperoxyd, enthält sie Schwefelsäure, über essigsaurem Natron. Als Hydrat erhält man sie durch Destillation von zweifach schwefelsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd; es bildet sich neutrales schwefelsaures Kali, schwefelsaures Bleioxyd, und Essigsäurehydrat destillirt über. Auch durch Erhitzen von zweifach essigsaurem Natron lässt sie sich darstellen.

Essig. Der Essig ist die bekannte saure Flüssigkeit, welche man, theils um die Nahrungsmittel verdaulicher zu machen, theils aber auch um die Speisen vor Fäulniss zu schützen, häufig anwendet. Man stellt sie dar 1) durch Destillation des Holzes, 2) durch die Essiggährung, 3) durch Oxydation des Alkohols ohne Mitwirkung eines Ferments. Der uns hier beschäftigende Fall ist der letztere, da der erste bei der trockenen Destillation des Holzes, und der zweite bei der Gährung abgehandelt werden wird.

Schnellessigfabrikation. Indem der Alkohol aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, geht er über in Essigsäure und Wasser. Die Essigsäurebildung geht um so rascher vor sich, je grösser die Oberfläche des Alkohols ist, welche sich der atmosphärischen Luft darbietet. Die Bedingungen der sogenannten Schnellessigfabrikation sind demnach Alkohol und atmosphärische Luft. Der Vorgang dabei ist folgender. Man versetzt Branntwein mit so viel Wasser, dass in dem Gemisch auf 1 Th. Alkohol 8 — 9 Th. Wasser enthalten sind. Damit der Luft die grösstmöglichste Oberfläche dargeboten werde, füllt man ein Fass mit Hobelspänen von Buchenholz, welche mit starkem Essig getränkt worden sind, und befestigt in dem oberen Theil des Fasses einen cylindrischen Behälter, dessen Boden mit vielen kleinen Oeffnungen versehen ist; in den Oeffnungen befinden sich Bindfäden, an welchen die alkoholhaltige Flüssigkeit, die man in den oberen Behälter bringt, in das Fass tröpfelt. Durch Löcher in dem unteren Theil des Fasses strömt fortwährend atmosphärische Luft ein, welche ihren Sauerstoff an den Alkohol abgiebt und durch in dem Behälter angebrachte Oeffnungen entweicht. Die Oxydation geht am schnellsten bei einer Temperatur von $+ 36^0$ vor sich. Die unten abfliessende Flüssigkeit ist schon zum grössten Theil in Essigsäure umgewandelt; damit die Umwandlung vollständig vor sich gehe, lässt man die Flüssigkeit noch durch ein zweites Fass laufen.

Wasserfreie Essigsäure. Die wasserfreie Essigsäure $C_4H_6O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf essigsaures Natrium erhalten (vergl. Seite 489), ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an den der concentrirten Essigsäure und zugleich an den von Weissdornblüthen erinnert. Das spec. Gewicht ist dem des Essigsäurehydrates gleich, nämlich 1,073; der Siedepunkt = $137,5^0$. Im Wasser sinkt sie gleich einem schweren Oele zu Boden und löst sich nur durch starkes Schütteln und durch die Einwirkung der Wärme auf.

Prüfung des Essigs auf seine Stärke.

Essigprobe. In früheren Zeiten suchte man dem Essig durch Zusatz von Schwefelsäure und scharfen vegetabilischen Substanzen einen schärferen Geschmack zu ertheilen. Eine solche Verfälschung kommt jetzt nicht mehr vor. Wohl aber ist ein Essig auf seinen Gehalt an wirklicher Essigsäure zu prüfen, da diese nur seinen Werth bedingt. Ein einfaches Mittel besteht darin, den Essig mit kohlensaurem Kalium zu sättigen, bis die Flüssigkeit weder alkalisch, noch sauer reagirt; aus der Menge des verbrauchten Kaliumsalzes zieht man einen ungefähren Schluss auf die Güte des Essigs, da man von einem guten Essig verlangt, dass 32 Gramm desselben mindestens 4 Grm. kohlensaures Kalium zur Sättigung bedürfen. Anstatt des kohlensauren Kalium bedient man sich in neuerer Zeit seit der Ausbildung der Titriranalyse titrirter Lösungen von Kali oder Natron, oder auch des Ammoniaks und ermittelt auf volumetrischem Wege die Menge der Essigsäure. Ein auf anderem Princip beruhendes Mittel, um Essig auf seinen Gehalt an Essigsäure zu prüfen, ist das bei der Alkalimetrie (s. S. 208) beschriebene, umgekehrt angewendet, wobei man ebenfalls ein kohlensaures Alkali, am besten kohlensaures Natrium anwendet und aus der Gewichtsmenge der entwichenen Kohlensäure die Procente der Essigsäure berechnet. Um die Probe auszuführen, füllt man eine kleine Probirröhre von der Fig. 68 (S. 208) angegebenen Form mit 4—5 Grammen des doppelt kohlensauren Salzes bindet die Röhre an einen Faden und hängt sie in den Kolben *A* des Fig. 67 abgebildeten Apparates, der mit dem abgewogenen Essig und Wasser zum dritten Theil angefüllt ist, so hinein, dass ihr Inhalt mit der Säure nicht in Berührung kommt. Nun verschliesst man die Röhre *c* und richtet den Apparat auf dieselbe Weise ausserdem vor, wie es bei dem Verfahren der Alkalimetrie angegeben worden ist. Nach genauer Wägung lässt man die Röhre in die Säure einsinken. Nach beendigter Kohlensäureentwickelung taucht man den Kolben in laues Wasser, ersetzt durch Saugen die Kohlensäure in dem Apparat durch atmosphärische Luft, und bestimmt nach dem Erkalten die Verminderung des Gewichts, aus welcher sich der Säuregehalt berechnen lässt.

Fig. 67.

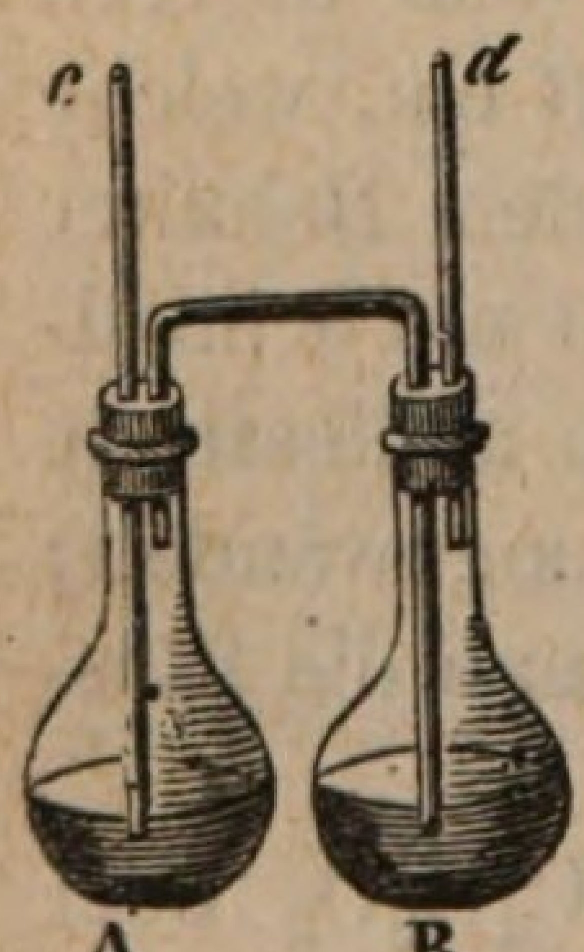


Fig. 68.



Essigsaure Salze.

Die essigsauren Salze oder Acetate sind neutrale Salze, nur mit dem Blei und dem Kupfer bilden sich basi-

sche Salze, mit dem Natrium und Kalium neben neutralen Salzen auch saure. Sie sind alle in Wasser löslich; schwer löslich ist nur das Silber- und Quecksilberoxydulsalz. Beim Erhitzen zersetzen sie sich und geben als Product der Zersetzung das flüchtige Aceton, während kohlensaures Salz zurückleibt:

$$\underbrace{C_4H_6K_2O_4}_{\text{Essigsaures Kalium.}} = K_2CO_3 + \underbrace{C_3H_6O}_{\text{Aceton.}}$$

Beim Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem Salz mit Kaliumhydroxyd bildet sich Sumpfgas:

$$\underbrace{C_4H_6K_2O_4}_{\text{Essigsaures Kalium.}} + 2\,KOH = K_2CO_3 + \underbrace{2\,CH_4}_{\text{Sumpfgas.}}$$

Die wichtigeren Salze der Essigsäure sind folgende:

Essigsaures Kalium. Das essigsaure Kalium $C_2H_3KO_2$ (*Kalium aceticum*) ist ein in Blättern krystallisirendes, sehr zerfliessliches Salz. Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Essigsäure, so dass letzteres etwas vorwaltet, und vorsichtiges Abdampfen bis zum Trocknen. Dampft man eine Mischung von essigsaurem Kali mit Essigsäure zur Trockne ein, so erhält man zweifach-essigsaures Kali in Nadeln, die bei 148° schmelzen und bei 200° Essigsäurehydrat abgeben, wobei sie in neutrales essigsaures Kali übergehen.

Essigsaures Natrium. Das essigsaure Natrium $C_2H_3NaO_2 + 3\,H_2O$ (*Natrium aceticum*) krystallisirt in luftbeständigen, schiefen rhombischen Säulen. Man erhält es auf dieselbe Weise wie das Kalisalz.

Essigsaures Ammoniak. Das essigsaure Ammoniak $C_2H_3(NH_4)O_2$ ist in Lösung unter dem Namen *Liquor Mindereri* bekannt. In trockner Gestalt erhält man dieses Salz durch Sublimation von essigsaurem Kali mit Salmiak, in Auflösungen durch Sättigen von kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak mit Essigsäure.

Essigsaures Aluminium. Das essigsaure Aluminium erhält man durch Zersetzen von Alaun mit essigsaurem Blei; es fällt hierbei unlösliches schwefelsaures Blei zu Boden, während essigsaures Aluminium und essigsaures Kalium aufgelöst bleiben. Diese Verbindung wird in der Färberei als Beizmittel und zur Conservation von anatomischen Präparaten, so wie zum Wasserdichtmachen von Wollzeugen gebraucht.

Essigsaures Blei. Das neutrale essigsaure Blei oder der Bleizucker $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2 + 3H_2O$ krystallisirt in monoklinoëdrischen Säulen, die bei 58° schmelzen und ihr Krystallwasser bei 100° vollständig verlieren. Dieses Salz löst sich im Wasser und Alkohol. Man erhält es durch Auflösen von Bleiglätte in überschüssigem Essig oder Holzessig, Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung. Mit überschüssigem Bleioxyd zusammengebracht, nimmt der Bleizucker Bleioxyd auf und bildet das dreibasisch-essigsaure Bleioxyd oder den Bleiessig $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Pb\end{matrix}\right)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2Pb(OH)_2$, welche Verbindung nur schwierig krystallisirt erhalten werden kann. Sie dient in der Medicin als äusserliches Mittel und zur Bereitung des Bleiweisses.

Essigsaures Kupferoxyd. Das neutrale essigsaure Kupferoxyd $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O$ krystallisirt in dunkelgrünen monoklinoëdrischen Säulen, die an der Luft verwittern und sich im Wasser und Alkohol lösen. Man erhält es durch Auflösen von Grünspan in Essigsäure, Filtriren und Abdampfen der Lösung bis zur Krystallisation, oder auch durch Zersetzen von Kupfervitriol mit essigsaurem Bleioxyd. Verbindungen dieses Salzes mit Kupferoxydhydrat kommen Grünspan. im Handel unter dem Namen Grünspan vor. Man stellt diesen Körper in Weinländern durch Schichten der Weintrestern mit metallischem Kupfer dar. Durch die Einwirkung aller in den Trestern enthaltenen Essigsäure auf das Kupfer bildet sich der Grünspan. Das, was man im gewöhnlichen Leben unter dem Namen Grünspan versteht, ist kein essigsaures, sondern basisch-kohlensaures Kupfer. Mit arsenigsaurem Kupfer bildet das essigsaure Kupfer die unter dem Namen Schweinfurtergrün bekannte grüne Farbe.

Reagentien auf Essigsäure. Freie Essigsäure lässt sich schon am Geruch erkennen. Von der vorhergehenden Säure, der Ameisensäure, unterscheidet sie sich durch den charakteristischen Essigäthergeruch, welcher sich bildet, wenn man die freie Säure oder eine Verbindung derselben mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt. Mit überschüssigem Bleioxyd digerirt, giebt die Essigsäure eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, was bei der Ameisensäure nicht der Fall ist. Silberoxyd- oder Quecksilberoxydulsalze geben mit Essigsäure weisse, blätterige Niederschläge. Eisenoxydsalze werden durch diese Säure blutroth gefärbt. Mit arseniger Säure erhitzt, geben die essigsauren Salze

Kakodyl (Arsenbimethyl) und Kohlensäure. Durch den charakteristischen Kakodylgeruch lässt sich die geringste Menge von Essigsäure auf diese Weise nachweisen.

Aldehyd. Die Essigsäure bildet sich nicht direct aus dem Alkohol, sondern letzterer oxydirt sich erst zu Aldehyd, aus welchem sich erst durch weitere Aufnahme von Sauerstoff die letzte Säure bildet. Das Aldehyd (von *Alkohol dehydrogenatus*) oder Acetylhydrür C_2H_2O oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right.$ erscheint in reinem Zustande als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, der, in grösserer Menge eingeathmet, Brustkrampf bewirkt; sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, aus der Lösung in ersterem lässt sie sich leicht durch Chlorcalcium abscheiden. Sein spec. Gewicht = 0,801 bei 18°; es siedet bei 21°. Es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme. In wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, geht es in Alkohol über ($C_2H_2O + H_2 = C_2H_6O$). Das Aldehyd hat das Bestreben, sich höher zu oxydiren; die Oxydation geschieht an der atmosphärischen Luft, beim Behandeln mit Chlorwasser, mit verdünnter Salpetersäure u. s. w. Mit Silberoxyd und etwas Wasser erwärmt, reducirt das Aldehyd das Silberoxyd und es scheidet sich metallisches Silber aus, das die Wände des Gefässes spiegelartig überzieht. *Diese Reaction ist ein charakteristisches Kennzeichen für jedes Aldehyd.* Durch alkalische Lösungen und durch concentrirte Schwefelsäure wird das Aldehyd unter Schwärzung zerstört. — Man stellt das Aldehyd dar, indem man 3 Th. Mangansuperoxyd, 2 Th. Wasser, 3 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol so lange destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit sauer zu reagiren anfängt, das Destillat in wasserfreiem Aether löst und durch die Lösung trocknes Ammoniakgas leitet. Es fallen bald durchsichtige, glänzende, farblose Krystalle von Aldehyd-Ammoniak $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}$ zu Boden, aus denen durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure das Aldehyd abgeschieden wird. Das Aldehyd bildet sich ferner, wenn man Alkohol- oder Aetherdämpfe durch ein glühendes Rohr leitet, oder milchsaure Salze oder ein Gemenge von gleichen Molekülen essigsauren und ameisensauren Kalkes der trockenen Destillation unterwirft. — Das Aldehyd setzt sich mit der Zeit in zwei Körper um; der eine derselben besteht aus bei gewöhnlicher Temperatur festen Krystallen, die bei 120° ohne zu schmelzen sublimiren; sie sind unlöslich in Wasser,

leicht löslich in Alkohol. Man nennt diese Verbindung Metaldehyd. Der andere Körper besteht aus leicht schmelzbaren Krystallen, die sich wie Aldehyd verhalten, mit Ammoniak aber kein Aldehyd-Ammoniak geben; man bezeichnet diese Verbindung mit dem Namen Elaldehyd. Durch die Einwirkung von Alkalien auf Aldehyd bildet sich ein orangegelbes Pulver, das Aldehydharz, das sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus dem Aldehyd Acetylmercaptan C_2H_4S. Cyansäuredampf giebt mit Aldehyd unter Entwickelung von Kohlensäure Trigensäure $C_8H_{12}N_6O_3, H_2O$.

Elaldehyd.

Aldehyd-Ammoniak.

Das Aldehyd-Ammoniak $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}$ erscheint in farblosen rhomboëdrischen Krystallen von starkem Lichtbrechungsvermögen, die hart wie Rohrzucker und leicht pulverisirbar sind, und einen eigenthümlich terpentinähnlichen Ammoniakgeruch besitzen. Sie sind flüchtig, leicht entzündlich, schmelzen bei 70—80° und lassen sich bis 100° unzersetzt überdestilliren. Sie lösen sich in Wasser in jedem Verhältniss, nicht in Aether. Mit schwefliger Säure bilden sie das zweifach schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}O, SO_2$, eine mit dem Taurin isomere Verbindung. Das Aldehyd-Ammoniak hat endlich zur Darstellung von vier, unten zu schildernden Basen, dem Thialdin, Selenaldin, Carbothialdin und Alanin gedient.

Chloralhydrat.

Das Chloralhydrat $C_2HCl_3O + H_2O$, 1832 von J. von Liebig entdeckt und 1869 von O. Liebreich als Hypnoticum und Anaestheticum in die Materia medica eingeführt, ist das Product der Einwirkung des Chlors auf Alkohol:

$$C_2H_6O + 4\,Cl_2 = C_2HCl_3O + 5\,HCl.$$

Man leitet getrocknetes Chlorgas in absoluten Alkohol unter allmählicher Erwärmung zuerst auf 30°, dann auf 60° und während sechs Tagen nach und nach steigend bis auf 100° und zwar so lange, bis der Inhalt des Gefässes zu einem Brei erstarrt ist. Letzterer wird wiederholt geschmolzen und schliesslich destillirt. Er bildet entweder weisse nadelförmige Krystalle oder schneeweisse zuckerähnliche Krusten. Er schmilzt bei 46° und siedet bei 114—115°,

hat einen eigenthümlichen süsslichen Geschmack und zerfällt mit alkalischen Laugen behandelt in Chloroform und Ameisensäure:

$$\underbrace{C_2HCl_3O}_{\text{Chloral}} + KOH = \underbrace{CHCl_3}_{\text{Chloroform}} + CHKO_2.$$

100 Th. Chloralhydrat liefern 72,20 Th. Chloroform, weshalb man sich gegenwärtig des Chloralhydrates zur Darstellung des Chloroform bedient.

Propionsäure $C_3H_6O_2 = \left.\begin{matrix} C_3H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O$ oder $\left\{\begin{matrix} CH_2 \,.\, CH_3 \\ CO \,.\, OH \end{matrix}\right.$

Propionsäure. Die Propionsäure oder Metacetonsäure bildet sich neben Buttersäure, Valeriansäure und anderen Säuren dieser Reihe bei der Fäulniss vegetabilischer Substanzen, bei der Oxydation von Propylalkohol, ferner bei der Oxydation von Fetten mit Salpetersäure, bei der Destillation von Fibrin, Caseïn und ähnlichen Stoffen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, neben Essigsäure bei der trocknen Destillation des Holzes, bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Zucker, Stärke u. s. w. Sie entsteht ferner, wenn man ein Gemenge von trockner Bernsteinsäure mit Sand wiederholt destillirt; wenn man eine wässerige Lösung von Glycerin mit Hefe zersetzt und gähren lässt:

$$\underbrace{C_3H_8O_3}_{\text{Glycerin}} - H_2O = \underbrace{C_3H_6O_2}_{\text{Propionsäure}};$$

bei der Zersetzung des Cyanäthyls mit Kali

$$\underbrace{C_3H_5N}_{\text{Cyanäthyl}} + 2H_2O = \underbrace{C_3H_6O_2}_{\text{Propionsäure,}} + NH_3$$

beim Behandeln von Aethyl-Kalium mit Kohlensäure:

$$\underbrace{C_2H_5 \,.\, K}_{\text{Aethyl-Kalium}} + \underbrace{CO \,.\, O}_{\text{Kohlensäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \,.\, CO \\ K \end{matrix}\right\} O}_{\text{Propionsaures Kali}}$$

durch Erwärmen von Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure:

$$\underbrace{C_3H_6O_3}_{\text{Milchsäure}} + 2\,JH = \underbrace{C_3H_6O_2}_{\text{Propionsäure}} + H_2O + 2\,J$$

und beim Erhitzen von Angelicasäure mit überschüssigem Kalihydrat, wobei sich die Angelicasäure unter Wasserstoffentwickelung in Propionsäure und Essigsäure spaltet:

$$\underbrace{C_5H_8O_2}_{\text{Angelicasäure.}} + 2\,H_2O = \underbrace{C_3H_6O_2}_{\text{Propionsäure.}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} + 2\,H.$$

Sie erscheint als eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die eigenthümlich nach Buttersäure und Acrylsäure riecht, bei 138° siedet, bei niederer Temperatur erstarrt und sich in Wasser löst. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Phosphorsäure oder durch Salze in Form einer ölartigen Flüssigkeitsschicht abgeschieden. Das Ammoniaksalz giebt beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure Propionitril oder Cyanäthyl C_3H_7N. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf propionsaures Natrium bildet sich das Propionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_3$ als eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, baldrianähnlich riechende, bei 165° siedende Flüssigkeit.

Buttersäure $C_4H_8O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left\{\begin{matrix} CH_2 \,.\, C_2H_5 \\ CO \,.\, OH \end{matrix}\right.$.

Buttersäure. Die Buttersäure findet sich mit Glycerin verbunden in dem Butyrin der Butter, frei oder mit Basen verbunden im Harne, im sauren Schweisse, im Magensafte, in der Fleischflüssigkeit der Menschen und Thiere, im Johannisbrod, in den Früchten des Seifenbaumes (*Sapindus Saponaria*), und bildet sich bei der Gährung und Fäulniss gewisser stickstofffreier und stickstoffhaltiger Substanzen, wie des Zuckers, der Stärke, der Milchsäure und ihrer Salze, des Fibrins und des Caseïns, so wie bei der Oxydation des Coniins und der Oelsäure durch Salpetersäure. Sie entsteht ferner durch Oxydation des Butylalkohols und hauptsächlich bei der Buttersäuregährung, welche als Fortsetzung der Milchsäuregährung zu be-

trachten ist, und bei der Gährung des citronensauren Calciums[1]). Die Umwandelung der Milchsäure in Buttersäure ist mit Kohlensäure- und Wasserstoffentwickelung begleitet:

$$\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Milchsäure.}} = \underbrace{C_4H_8O_2}_{\text{Buttersäure.}} + 2\,CO_2 + 4\,H$$

Die Buttersäure erscheint als wasserhelle, farblose Flüssigkeit von durchdringendem und an Essigsäure erinnerndem Geruch. Sie schmeckt süsslichsauer und erzeugt auf der Zunge einen weissen Fleck. Ihr spec. Gewicht = 0,988. Sie siedet bei 157°, wird bei — 20° noch nicht fest, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether und brennt angezündet mit blauer Flamme. Durch Oxydation der Buttersäure mittelst Salpetersäure bildet sich Bernsteinsäure. Man stellt die Buttersäure theils durch Gährung von Zucker bei Gegenwart von faulendem Caseïn, theils durch Verseifen des weingeistigen Auszuges der Butter mit Baryt, Trennung des buttersauren Barium vom caprin-, capryl- und capronsauren, und Zersetzen des buttersauren Barium mit Schwefelsäure und darauf folgende Destillation dar. — Wird buttersaures Calcium destillirt, so zerfällt die Säure in zurückbleibende Kohlensäure und übergehendes Butyron

$$C_7H_{14}O = \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\}$$

ein wasserhelles Oel von 0,83 spec. Gewicht, welches bei 144° siedet; nebenbei bildet sich eine kleine Menge Butyral (Butyraldehyd) C_4H_8O, oder das Aldehyd der Buttersäure, welches auch bei der Oxydation von eiweissähnlichen Körpern sich bildet.

Wasserfreie Buttersäure.

Die wasserfreie Buttersäure $C_8H_{14}O_3$ ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser, bei 160° siedet und einen Geruch besitzt, der sich dem des Butteräthers nähert.

[1]) Nach den Untersuchungen von Erlenmeyer und Grünzweig (1872) sind die Buttersäuren verschiedenen Ursprungs verschieden von einander, so ist die Gährungsbuttersäure oder Normalbuttersäure Aethyl-Essigsäure, die durch Oxydation des Butylalkohols erhaltene Buttersäure dagegen Isobuttersäure. Diejenige Buttersäure, die in der Butter als Glycerid sich findet, ist Normalbuttersäure, eben so auch die aus dem Coniin sich bildende. Die im Johannisbrot dagegen vorkommende Buttersäure ist Isosäure.

$$\text{Valeriansäure } C_5H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\} O = \left\{\begin{matrix}C_4H_9\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$$

Valeriansäure. Die Valeriansäure, Baldriansäure, Delphin- oder Phocänsäure bildet sich durch Oxydation des Valerols und des Amyalkohols:

$$C_5H_{12}O + 2O = C_5H_{10}O_2 + H_2O.$$

Nach Erlenmeyer ist jedoch letztere Säure mit der Valeriansäure nicht identisch, sondern isobutylirte Ameisensäure oder pseudopropylirte Essigsäure. Sie findet sich fertig gebildet im Delphinöl, sowie wohl in jedem Thrane, ferner kommt sie in den Beeren von *Viburnum Opulus* vor, und entsteht bei der Fäulniss des Caseïns, des Carthamins, der Oxydation von Leim, Fibrin, Caseïn, Albumin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, der Zersetzung der Oelsäure durch Salpetersäure u. s. w.

Die Valeriansäure ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von starkem Baldriangeruch, und widrigem, sauersüssem und stechendem Geschmack. Sie lässt sich entzünden. Ihr Siedepunkt = 175°; bei — 15° wird sie noch nicht fest. Ihr spec. Gewicht = 0,937. Sie löst sich in 30 Th. Wasser und ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar; sie löst sich auch in starker Essigsäure. Sie macht auf Papier Oelflecken, die beim Erhitzen wieder verschwinden. Durch den elektrischen Strom zerfällt sie in eine ölartige Flüssigkeit Butyl (Tetryl) C_4H_9, Kohlensäure und Wasserstoff. Bei der Destillation der valeriansauren Alkalien bildet sich das Aldehyd der Valeriansäure, das Valeral $C_5H_{10}O$, welches auch aus dem Amylalkohol durch Destillation desselben mit Braunstein und Schwefelsäure sich bildet. Es giebt ausser der gewöhnlichen Valeriansäure noch mindestens drei mit derselben isomere Säuren.

Wasserfreie Valeriansäure. Die wasserfreie Valeriansäure $C_{10}H_{18}O_3$ ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, siedet bei 215° und besitzt einen schwachen Geruch, der in dem Grade, als die Säure in das Hydrat übergeht, den charakteristischen Valeriansäuregeruch annimmt.

Capronsäure $C_6H_{12}O_2$.

Capronsäure. Die Capronsäure findet sich in der Butter, im Cocosnussöl, im Thrane, im Käse und kann künstlich dargestellt wer-

den, indem man Cyanamyl $C_6H_{11}N$ mit Kali erhitzt, oder wenn man Oenanthylaldehyd mit Salpetersäure oxydirt; sie bildet sich ferner bei der Destillation des Caseïns mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure und bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Caproylalkohol. Sie erscheint als ölartige Flüssigkeit, die bei — 9⁰ noch nicht fest wird, widerlich nach Schweiss riecht, süsslich sauer schmeckt, bei 198⁰ siedet, sich in 96 Th. Wasser löst und sich mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischt. Ihr spec. Gewicht ist 0,930.

Wasserfreie Capronsäure. Die wasserfreie Capronsäure $C_{12}H_{22}O_3$ erscheint als eine klare Flüssigkeit, welche die grösste Aehnlichkeit mit der wasserfreien Caprylsäure hat. Im frischen bereiteten Zustande ist ihr Geruch nicht unangenehm, und beim Erwärmen selbst etwas aromatisch. In feuchter Luft aber geht sie schnell in das Hydrat über und nimmt den widrigen Geruch der gewöhnlichen Capronsäure an.

Oenanthsäure $C_7H_{14}O_2$.

Oenanthsäure. Die Oenanthylsäure entsteht durch Oxydation des Ricinusöls oder überhaupt einer Oelsäure enthaltenden Substanz mittelst Salpetersäure oder Chromsäure; sie erscheint als farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und stechendem Geschmacke, sie brennt mit heller Flamme und siedet bei 212⁰.

Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$.

Caprylsäure. Die Caprylsäure kommt in denselben Fettsubstanzen wie die Capronsäure vor. Das gereinigte Hydrat ist unter + 13⁰ fest, schmilzt bei + 14—15⁰, löst sich in 400 Th. siedendem Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse. Sie siedet bei 230⁰.

Wasserfreie Caprylsäure. Die wasserfreie Caprylsäure $C_{16}H_{30}O_3$ ist ein klares Oel, sehr leicht beweglich, fettig anzufühlen, leichter als Wasser, von üblem Geruch. Der Dampf reizt den Schlund stark, der Geruch desselben ist mehr aromatisch, als der der kalten Säure. In einem Frostgemisch erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse; sie siedet bei 280 — 290⁰. Wasser wirkt auf wasserfreie Capryl-

säure nicht ein; wenn aber die Säure lange an der Luft stehen bleibt, so erkennt man das entstandene Hydrat darin am Geruche. Kalilauge von mässiger Concentration verwandelt die wasserfreie Säure in caprylsaures Kalium.

Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$.

Pelargonsäure. Die Pelargonsäure findet sich in den Blättern von *Pelargonium roseum* und bildet sich durch Oxydation der Oelsäure, auch des Rautenöles mit Salpetersäure. Sie findet sich ferner an Aethyloxyd gebunden im Wein- und Getreidefuselöl und in den Quittenschalen, und wurde früher önanthylige Säure (Weinblumensäure, Sitinsäure) genannt. Sie bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein wasserhelles Oel von buttersäureähnlichem Geruche, das beim Abkühlen krystallinisch wird. Sie löst sich wenig in Wasser, leichter aber in Alkohol und Aether. Sie siedet constant bei 260°.

Beim Behandeln des Rautenöles mittelst Salpetersäure bildet sich ausser der Pelargonsäure eine neue Säure, welche die Formel $C_9H_{18}O_2$, N_2O_2 hat und als eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Pelargonsäure betrachtet werden kann. Wasserfreie Pelargonsäure $C_{18}H_{34}O_3$ auf ähnliche Weise wie wasserfreie Essigsäure dargestellt, ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser, riecht sehr schwach wie ranzige Butter, und verbreitet, auf einem Glasplättchen für sich erhitzt, scharfe Dämpfe, die wie verbranntes Fett riechen. Bei 0° krystallisirt sie in feinen Nadeln, die bei 5° wieder flüssig werden. Sie verwandelt sich nur langsam an der Luft in Hydrat und fordert zu dieser Umwandelung schon den Einfluss starker Basen.

Wasserfreie Pelargonsäure.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$.

Caprinsäure. Die Caprinsäure, Rutinsäure, findet sich neben Capryl- und Capronsäure im Leberthran, Cocosnussöl und bildet sich beim Verseifen der Kuh- und Ziegenbutter. Sie tritt eben so wie die vorige Säure als Oxydationsproduct des Rautenöls und verschiedener Fettsubstanzen vermittelst Salpetersäure auf. Die Caprinsäure ist bei niederer Temperatur fest, schmilzt bei 27,5° und erstarrt bei dieser Temperatur zu einer weissen krystallinischen Masse; sie

riecht nach Schweiss, löst sich in 1000 Th. Wasser, in jedem Verhältniss aber in Alkohol. Sie siedet bei + 267°.

Nicht flüchtige Fettsäuren.

Nicht flüchtige Fettsäuren.

Die höheren Glieder der Gruppe der fetten Säuren, welche mehr als 10 Atom Kohlenstoff enthalten, zeichnen sich dadurch aus, dass sie fest sind, mit den Fetten grosse Aehnlichkeit haben und nicht unzersetzt destillirt werden können. Die nächstfolgenden Glieder sind:

Die **Margaritinsäure** $C_{11}H_{22}O_2$, auch Ricinstearinsäure genannt, die sich bei der Verseifung des Ricinusöls neben anderen Fettsäuren bildet.

Die **Laurylsäure** (Laurostearinsäure, Pichurimtalgsäure, Laurinsäure) $C_{12}H_{24}O_2$. Kommt im Lorbeerfett, in den Pichurimbohnen und im Cocosnusöl in Verbindung mit Glycerin vor.

Die **Cocinsäure** $C_{13}H_{26}O_2$. Wird durch Verseifen der Cocosbutter gewonnen.

Die **Myristinsäure** $C_{14}H_{28}O_2$. Findet sich im Fett der Muscatnüsse.

Die **Stillistearinsäure** $C_{15}H_{30}O_2$. Durch Verseifung des chinesischen Talges von *Stillingia sebiferia* erhalten.

Palmitinsäure (Margarinsäure) $C_{16}H_{32}O_2$.

Palmitinsäure.

Die **Palmitinsäure** oder Margarinsäure kommt in Wallrath an Cetyl gebunden vor, findet sich ausserdem im Palmöl, im Menschen und Hammelfett, in den meisten Fetten und Oelen des Pflanzenreichs, im japanischen Wachse und bildet sich bei der Zersetzung des Wallraths mittelst Kaliumhydroxyd, oder beim Erhitzen von Oelsäure mit überschüssigem Kaliumhydroxyd, wobei die Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure zerfällt:

$$\underbrace{C_{18}H_{34}O_2}_{\text{Oelsäure.}} + 2(KOH) = \underbrace{C_{16}H_{31}KO_2}_{\text{palmitinsaures Kalium.}} + \underbrace{C_2H_3KO_2}_{\text{essigsaures Kalium.}} + H_2O$$

Die Palmitinsäure ist fest, farb-, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Aus verdünnten Lösungen krystallisirt sie in feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 62° und erstarrt beim Erkalten zu einer aus perlmutterglänzenden Schuppen bestehenden Masse. Die sogenannten Stearinkerzen bestehen zum grossen Theil aus dieser Säure.

Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$.

Stearinsäure. Die Stearinsäure, Talgsäure, Bassiasäure, Stearophansäure findet sich hauptsächlich mit Glycerin verbunden in dem Talg und anderen festen Fetten. Sie erscheint im reinen Zustande als geruch- und geschmacklose Masse, die bei 69,2° schmilzt und zu glänzenden weissen Nadeln erstarrt. Sie löst sich nicht in Wasser, in jedem Verhältniss aber in siedendem Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Ihr spec. Gewicht = 1,01. — Man erhält sie aus dem Hammeltalg, indem man 4 Th. desselben, 1 Th. Kaliumhydroxyd und 4 Th. Wasser mit einander kocht. Die erhaltene Seife wird in 6 Th. warmem Wasser gelöst und zu der Lösung 45 Th. kaltes Wasser gesetzt. Es scheidet sich saures-stearinsaures Kalium aus. Das ausgeschiedene Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von anhängendem palmitin- und ölsaurem Salze gereinigt, darauf durch Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure wird in heissem Alkohol gelöst; aus der Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in reiner Gestalt aus. — Bei der Destillation zerfällt die Stearinsäure in Palmitinsäure, flüssige Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure und Wasserstoff; durch concentrirte Salpetersäure giebt sie Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure und ausserdem flüchtige Säuren, namentlich Caprinsäure, Oenanthylsäure u. s. w.

Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$.

Cerotinsäure. Aus dieser Säure besteht wesentlich der in siedendem Alkohol lösliche Theil des Bienenwachses. Sie bildet kleine, bei 78° schmelzende Krystallkörner.

Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

Melissinsäure. Diese Säure ist ein Product der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf chinesisches Wachs. Sie ist der Cerotinsäure sehr ähnlich, schmilzt aber erst bei 88—89°.

3. Bernsteinsäuregruppe.

Die in diese Gruppe gehörigen Säuren sind:

Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$
Pyroweinsäure	$C_5H_8O_4$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$
Anchoïnsäure	$C_9H_{16}O_4$
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$ [1].

Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ oder $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ (CO\,.\,OH)_2 \end{matrix}\right.$

Bernsteinsäure. Vorkommen und Bildung derselben. Die **Bernsteinsäure** (Succinylsäure) kommt fertig gebildet im Bernstein, in einigen Terpentinarten, in der *Lactuca virosa* und in der *Artemisia absinthium* vor. Sie entsteht ferner bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Buttersäure:

$$\underbrace{C_4H_8O_2}_{\text{Buttersäure.}} + 3\,O = \underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Bernsteinsäure.}} + H_2O$$

Oelsäure, Stearin- und Palmitinsäure, Wachs, Wallrath, sowie an Ammoniak gebunden bei der Gährung des Asparagins, aus welchem sich zuerst Aepfelsäure und dann Bernsteinsäure bildet. Sie bildet

1) Zu der Gruppe der Bernsteinsäure wird von vielen Chemikern mit gutem Grunde auch die Oxalsäure gerechnet. Sie ist das erste Glied dieser Gruppe.

sich auch bei der Gährung von äpfelsaurem Calcium bei Gegenwart von faulem Käse:

$$\underbrace{C_4H_6O_5}_{\text{Aepfel-säure.}} - O = \underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Bernstein-säure.}}$$

sie entsteht ferner aus der Aepfelsäure durch Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure, so wie durch gleiche Behandlung der Weinsäure:

$$\underbrace{C_4H_6O_6}_{\text{Weinsäure.}} + 4\,HJ = \underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Bernstein. säure.}} + 2\,H_2O + 4\,J$$

Sie bildet sich endlich auch in kleiner Menge bei der Alkoholgährung.

Eigenschaften. Die Bernsteinsäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weissen monoklinoëdrischen Prismen, die sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol, schwierig in kaltem Alkohol und Aether lösen. Sie schmilzt bei 180° unter Verlust der Hälfte ihres Wassers, und siedet bei 235°. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man die Bernsteinsäure als Anhydrid ($C_4H_4O_3$.) Schmelzendes Kaliumhydroxyd verwandelt die Bernsteinsäure in Oxalsäure, der elektrische Strom zerlegt ihre Lösung in Aethylen, Kohlensäure und Wasserstoffgas:

$$C_4H_6O_4 = C_2H_4 + 2\,CO_2 + H_2.$$

Darstellung. Man erhält die Bernsteinsäure am einfachsten 1) aus äpfelsaurem Calcium, den man mit Wasser und faulem Käse versetzt, bei 35° längere Zeit der Gährung überlässt; das nach einigen Tagen entstandene bernsteinsaure Calcium wird durch Schwefelsäure zersetzt, und die Bernsteinsäure durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt; 2) aus dem Bernstein durch trockene Destillation desselben, und in grösserer Menge, wenn man den Bernstein vorher mit Schwefelsäure röstet. Mit der Säure geht zu gleicher Zeit brenzliches Oel über; man befreit die Säure von diesem Oele, indem man die Flüssigkeit mit Kali sättigt, durch Thierkohle filtrirt, durch salpetersaures Blei zersetzt und aus dem Bleisalz durch Schwefelsäure die Bernsteinsäure abscheidet.

Bernsteinsaure Salze und Reagentien auf Bernsteinsäure. Die bernsteinsauren Salze haben mit den benzoësauren Salzen grosse Aehnlichkeit, bei der trockenen Destillation zerfallen sie in kohlensaure Salze und in Suc-

cinon. Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit der Bernsteinsäure die Succinschwefelsäure $C_4H_4O_2 . \left.\begin{matrix}SO_2\\H_3\end{matrix}\right\} O_3$. Das Succinamid $C_4H_8N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$ und das Succinimid $C_4H_5NO_2 = C_4H_4O_2 \left\}\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right.$ entstehen durch die Einwirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureäther und von trockenem Ammoniak auf wasserfreie Bernsteinsäure. Die löslichen bernsteinsauren Salze geben mit Eisenchlorid einen hellbraunen, unlöslichen Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht löst; mit Kupfervitriollösung einen krystallinischen, blaugrünen Niederschlag, der auf Zusatz von Essigsäure verschwindet. Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Letztere Reaction dient hauptsächlich zur Unterscheidung der Bernsteinsäure und Benzoësäure. —

Pyroweinsäure $C_5H_8O_4$.

Pyroweinsäure. Die Pyroweinsäure bildet sich beim Erhitzen von Weinsäure bis über 220°, wobei sie sublimirt. Sie bildet scharf zugespitzte blätterförmige Krystalle, die bei 140—145° schmelzen; bei etwas höherer Temperatur verflüchtigen sie sich als dichter, weisser, stechend riechender Rauch, der sich zu langen nadelförmigen Krystallen verdichtet, die 1 Molek. Wasser weniger als die ursprüngliche Säure enthalten.

Die beim Behandeln von Oelsäure, Fettsäure u. s. w. mit Salpetersäure gefundene Lipinsäure ist neuen Untersuchungen zufolge Bernsteinsäure.

Adipinäure $C_6H_{10}O_4$.

Adipinsäure. Die Adipinsäure entsteht bei der Oxydation des Talges, der Oelsäure, des Wallraths und der Sebacinsäure durch Salpetersäure. Aus Wasser krystallisirt, bildet sie warzenförmige Gruppirungen feiner, strahlig zusammengefügter Prismen, deren Form der Pimelinsäure sehr ähnlich ist, doch sind sie weniger fest und hart als diese. Sie schmilzt bei 140°, ist in heissem Wasser, Wein-

geist und Aether leicht löslich. Sie kann ohne Zersetzung destillirt werden, und schiesst schon unterhalb des Siedepunktes in Gestalt federförmige Nadeln an. Durch Behandeln mit schmelzendem Kaliumhydroxyd bildet sich aus der Adipinsäure Valeriansäure.

Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$.

Pimelinsäure. Die Pimelinsäure krystallisirt in kleinen Körpern, schmilzt bei 150° und erstarrt zu einer undurchsichtigen strahligen Masse, die ohne Zersetzung in weissen, federförmigen, seidenglänzenden Blättchen sublimirt, sich in 35 Th. Wasser, leicht im Weingeist und Aether, und unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure auflöst. Sie bildet sich als Oxydationsproduct der Fette, so wie beim Schmelzen von Camphersäure mit Kaliumhydroxyd.

Korksäure $C_8H_{14}O_4$.

Korksäure. Die Korksäure oder Suberylsäure bildet sich durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Kork, Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure, Leinöl, Ricinusöl etc. Sie krystallisirt in Körnern, die nach dem Trocknen ein weisses erdiges Ansehen haben. Sie ist geruchlos, von schwach saurem Geschmack und röthet Lakmus. Sie schmilzt bei 124° und erstarrt beim Erkalten zu einer aus langen, glänzenden und durchsichtigen Nadeln bestehenden Masse. Bei etwas höherer Temperatur stösst die geschmolzene Säure weisse Nebel aus, die heftig zum Husten reizen; zuletzt geräth sie ins Sieden. Sie destillirt unverändert in Form eines Oeles über, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Anchoïnsäure $C_9H_{16}O_4$.

Anchoïnsäure. Die Anchoïnsäure (Lepargylsäure) bildet sich beim Behandeln von chinesischem Wachs mit Salpetersäure, so wie bei gleicher Behandlung des Ricinusöles. Sie erscheint in schneeweissen krystallinischen Aggregaten, die sich in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig lösen, schwach sauer schmecken und deut-

lich sauer reagiren. Sie schmilzt bei 160° und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimiren.

Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$.

Sebacinsäure. Die **Sebacinsäure**, Fettsäure, Brenzölsäure, Pyroleïnsäure (*acidum sebacicum*) entsteht bei der Destillation der reinen Oelsäure sowie aller Oelsäure enthaltenden Körper, als Oxydationsproduct der Caprinsäure und des Rautenöles durch Salpetersäure, und als Zersetzungsproduct der Ricinölsäure durch schmelzendes Kaliumhydroxyd, wobei die Ricinölsäure in Caprylalkohol, Sebacinsäure und Wasserstoff zerfällt:

$$\underbrace{C_{18}H_{34}O_3}_{\text{Ricinölsäure.}} + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \underbrace{C_{10}H_{17}KO_4}_{\text{sebacinsaures Kalium.}} + \underbrace{C_8H_{18}O}_{\text{Caprylalkohol.}} + H_2$$

Die Sebacinsäure bildet weisse, perlmutterglänzende, nadelförmige, sehr lockere Krystalle, die bei 130° schmelzen und bei langsam fortgesetztem Erwärmen einen stechenden, zum Husten reizenden, an Fettgeruch erinnernden, der Benzoësäure ähnlichen Dampf bilden, der sich zu feinen weissen Krystallen condensirt. Sie ist in siedendem Wasser überaus löslich, in kaltem nur sehr wenig. Weingeist, Aether, ätherische und fette Oele lösen sich leicht auf, die Lösung schmeckt stechend, wenig sauer. Die aus dem Jalappenharz dargestellte **Ipomsäure** ist der Sebacinsäure sehr ähnlich und mit ihr isomer.

4. Weinsäuregruppe.

Zu dieser Gruppe rechnet man:

Weinsäure	$C_4H_6O_6$
Traubensäure	$C_4H_6O_6$
Citronensäure	$C_6H_8O_7$
Aepfelsäure	$C_4H_6O_5$.

Weinsäure $C_4H_6O_6$ oder $\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_4)\\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$

$$\text{oder} \left\{\begin{matrix}CO \cdot OH\\ CH(OH)\\ CH(OH)\\ CO \cdot OH\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}(CH(OH))_2\\ (CO \cdot OH)_2\end{matrix}\right.$$

Weinsäure. Vorkommen derselben.

Die Weinsäure, Weinsteinsäure, Tartrylsäure, Dextroracemsäure findet sich in den Trauben, in den Tamarinden und mehreren anderen Früchten. Sie bildet sich aus Milchzucker und Gummi durch Behandeln derselben mit Salpetersäure. Sie krystallisirt in monoklinoëdrischen Säulen, ist farb- und geruchlos und von rein saurem Geschmack. Sie ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und röthet Lakmus. Die wässerige Lösung schimmelt leicht. Die wässerige Lösung der Weinsäure und ihrer Salze lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, daher sie auch Dextroracemsäure genannt worden ist. Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure geht die Weinsäure in Bernsteinsäure über, mit oxydirenden Agentien z. B. Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, in Ameisensäure.

Man stellt die Weinsäure dar, indem man gereinigten Weinstein oder Cremor tartari (zweifach-weinsaures Kalium (in 100 Th. aus 25,1 Th. Kali, 70,2 Th. Weinsäure und 4,7 Th. Wasser bestehend) mit dem 26fachen Gewicht Wasser erhitzt, und in die siedende Masse Kreide einträgt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Es entsteht unlösliches weinsaures Calcium und leicht lösliches einfach-weinsaures Kalium:

$$\underbrace{2\,C_4H_5KO_6}_{\text{Weinstein}} + CaCO_3 =$$

$$\underbrace{C_4H_4K_2O_6}_{\text{Weinsaures Kalium.}} + \underbrace{C_4H_4CaO_6}_{\text{Weinsaures Calcium.}} + CO_2 + H_2O$$

Zu der Lösung des weinsauren Kalium setzt man so lange Chlorcalcium, als noch ein Niederschlag entsteht, wodurch weinsaures Calcium zu Boden fällt:

$$\underbrace{C_4H_4K_2O_6}_{\text{Weinsaures Kalium}} + CaCl_2 = \underbrace{C_4H_4CaO_6}_{\text{Weinsaures Calcium}} + 2\,KCl$$

das mit dem vorher erhaltenen gemischt und durch Schwefelsäure zersetzt wird. Die vom schwefelsaurem Calcium abgeschiedene Lösung wird zum Krystallisiren abgedampft.

Weinsaure Salze. Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren und steht hinsichtlich ihrer Verwandtschaft der Oxalsäure nur wenig nach. Sie hat grosse Neigung, mit den Basen saure Salze und Doppelsalze zu bilden. Die Weinsäure bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die eine in der Formel der Weinsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ die Hälfte von H_2 durch ein Metall, die andere alles H_2 durch ein oder zwei Metalle ersetzt, enthält. Die erste Reihe bildet die sauren Salze, die zweite die neutralen und Doppelsalze der Weinsäure. Die Salze der ersten Reihe haben die allgemeine Formel

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H\\R\end{matrix}\right\}O_2\text{, die der zweiten }\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\R_2\end{matrix}\right\}O_2$$

oder

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\R\\M\end{matrix}\right\}O_2.$$

Saures weinsaures Kalium. Das **saure weinsaure Kalium**, zweifach weinsaures Kalium oder der Cremor tartari $C_4H_5KO_6$ findet sich im Traubensafte und scheidet sich bei der Gährung in dem Maasse aus, als die Alkoholbildung vor sich schreitet. Es setzt sich in den Fässern in rothen oder schmutziggelben Krusten ab, die den **rohen Weinstein** (*Tartarus crudus*) bilden. Den rohen Weinstein reinigt man durch Auflösen in siedendem Wasser und Behandeln der siedenden Lösung mit Thon. Durch letzteren werden die färbenden Bestandtheile entfernt und die Flüssigkeit geklärt. Die helle Flüssigkeit wird zum Krystallisiren abgedampft. Der krystallisirte Weinstein ist entweder grosskrystallisirt (*Crystalli tartari*) oder bildet ein feines krystallinisches Pulver, den eigentlichen **Cremor tartari**. Das saure weinsaure Kalium löst sich in 200 Th. Wasser bei 50° und in 18 Th. bei 100°.

Durch Neutralisation des Cremor tartari mit Kaliumcarbonat stellt man das **neutrale weinsaure Kalium** $C_4H_4K_2O_6$,

mit Natriumcarbonat das weinsaure Kalium-Natrium $C_4H_4NaKO_6$ u. s. w. dar.

Wichtigere weinsaure Salze sind ferner folgende:

Brechweinstein. Das weinsaure Antimon-Kalium oder der Brechweinstein $C_4H_4\left\{\begin{matrix}SbO\\K\end{matrix}\right\}O_6 + H_2O$ wird durch Erhitzen einer Lösung von Cremor tartari mit Antimonoxyd dargestellt; dieses Salz krystallisirt in rhombischen Oktaëdern. An der Luft werden die Krystalle emailartig und undurchsichtig, zerfallen aber nicht. Der Brechweinstein ist von süsslichem, hintennach ekelkaftem Geschmack und löst sich in 14 Th. kaltem, 2 Th. siedendem Wasser.

Boraxweinstein. Den Boraxweinstein (*Tartarus boraxatus*) erhält man, wenn man gleiche Moleküle saures weinsaures Kalium und Borsäure in siedendem Wasser löst und die Lösung eintrocknet. Es bildet sich dann eine zähe Masse. Nach einigen Pharmacopöen versteht man unter *Tartarus boraxatus* eine Verbindung von weinsaurem Kalium-Natrium mit Borax, welche man durch Auflösen von Borax und Weinstein in Wasser, und Abdampfen der Lösung erhält. Sie ist von veränderlicher Zusammensetzung.

Saures weinsaures Ammoniak. Das saure weinsaure Ammoniak $C_4H_5(NH_4)O_6$ ist eine in Wasser eben so schwerlösliche Verbindung wie der Cremor tartari; in absolutem Alkohol ist sie vollständig unlöslich; dieser Eigenschaft wegen benutzt man diese Verbindung zur indirecten Bestimmung des Stickstoffs in den organischen Körpern (vergl. S. 410).

Weinsaures Aluminium. Das weinsaure Aluminium ist eine gummiartige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, die sich schon in der Natur in dem *Lycopodium complanatum* und *L. clavatum* fertig gebildet vorfindet. Man benutzt diese Verbindung als Beizmittel in der Färberei. Zu diesem Zwecke vermischt man 2 Th. Weinsäure mit 8 Th. Alaun und löst das Gemenge in Wasser.

Reagentien auf Weinsäure. Die Weinsäure und ihre Salze verbreiten beim Verbrennen einen eigenthümlichen Geruch nach verbranntem Zucker; die wässerigen Lösungen werden durch überschüssiges Kalkwasser und durch Chlorcalciumlösung weiss gefällt; der Niederschlag ist in Ammoniaksalzen und in kalter Kalilauge löslich. Beim Erhitzen trübt sich die Kalklösung gallertartig, wird aber beim Erkalten wieder klar.

Metamorphose der Weinsäure in der Hitze. Wenn man Weinsäure längere Zeit bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt, so erhält man drei neue Säuren, die Tartralsäure oder Metaweinsäure, von der Zu-

sammensetzung der Weinsäure, die Tartrelsäure $2(C_4H_4O_5) + H_2O$ und die wasserfreie Weinsäure $C_4H_4O_5$. Diese drei Säuren sind nicht krystallisirbar, hygroskopisch, geben mit Kalk und Baryt lösliche Salze. Die letztere Säure geht unter Wasseraufnahme allmälig in Tartrel- und Tartralsäure und endlich in krystallisirte Weinsäure über. — Wenn man Weinsäure längere Zeit bis über 100° erhitzt, so bildet sich Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$.

Traubensäure $C_4H_6O_6$.

Traubensäure. Die Traubensäure, Racemsäure, Paraweinsäure oder Vogesensäure findet sich bisweilen im Traubensafte mit Kalium verbunden als zweifach traubensaures Kalium. Sie krystallisirt in triklinoëdrischen Säulen, die sich in 6 Th. kaltem Wasser und in geringer Menge in Alkohol lösen. Die Traubensäure ist von saurem Geschmack. Man stellt sie aus dem sauren Kaliumsalze auf dieselbe Weise, wie die Weinsäure aus dem Cremor tartari dar. Sie ist mit der Weinsäure isomer, bildet analog zusammengesetzte saure und neutrale Salze, und erleidet in der Wärme dieselbe Metamorphose wie die Weinsäure.

Unterscheidung der Traubensäure von der Weinsäure. Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass erstere $5^3/_4$ Th. Wasser zur Lösung, letztere aber nur $^7/_{13}$ Th. Wasser bedarf. Die Krystalle der Traubensäure verwittern an der Luft. Die Krystallform beider ist verschieden. In einer Auflösung von traubensaurem Calcium in verdünnter Salzsäure entsteht durch Ammoniak sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag, während weinsaures Calcium erst nach einiger Zeit gefällt wird. Traubensäure fällt Gypslösung, Weinsäure nicht. Das traubensaure Kalium-Natrium ist nicht krystallisationsfähig. Die Traubensäure hat kein Polarisationsvermögen, während die Weinsäure die Fähigkeit, die Polarisationsebene und zwar nach rechts zu drehen, in hohem Grade besitzt.

Constitution der Traubensäure. Pasteur hat vermittelst des Polarisationsapparates nachgewiesen, dass die Traubensäure aus zwei verschiedenen Säuren besteht, von denen die eine nach rechts, die andere nach links ablenkt. Die erste nennt man Dextroracemsäure, die zweite Laevoracemsäure oder Antiweinsäure. Die nach

rechts ablenkende Säure lässt sich in keiner Weise von der Weinsäure unterscheiden [1]).

$$\text{Citronensäure } C_6H_8O_7 = \left.\begin{matrix}(C_6H_5O_4)\\ H_3\end{matrix}\right\} O_3 = C_3H_4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\ CO.OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

Citronensäure. Vorkommen derselben. Die Citronensäure findet sich meist neben anderen organischen Säuren in vielen sauren Pflanzensäften, z. B. in dem Safte der Citronen, Johannisbeeren, Tamarinden, Heidelbeeren, Erdbeeren, in dem Kraut und in der Wurzel von *Richardsonia scabra*, in dem Runkelrüben, in geringer Menge an Kali und Kalk gebunden in den Zwiebeln und Kartoffeln.

Eigenschaften. Die Citronensäure löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Wenn man eine bis nicht über 50° erhitzte Lösung von Citronensäure krystallisiren lässt, so scheidet sich die Verbindung $C_6H_8O_7$, H_2O aus. Durch Verwittern dieser Verbindung oder durch Stehenlassen einer heissen Lösung erhält man gerade rhombische Säulen von Citroneusäure, die angenehm sauer schmecken, sich in $^3/_4$ Th. kaltem und $^1/_2$ Th. siedendem Wasser lösen. Die Citronensäure schmilzt bei 150° und zerfällt in der Wärme in die unten zu erwähnenden Zersetzungsproducte.

Darstellung der Citronensäure. Man erhält die Citronensäure aus dem Citronensafte durch Sättigen desselben mit Kreide, Auswaschen des abgeschiedenen citronensauren Kalkes mit *siedendem Wasser* und Zersetzen vermittelst Schwefelsäure.

Citronensaure Salze. Die Citronensäure bildet mit Basen drei Reihen von Salzen, in welchen 1, 2 oder 3 H durch Metalle ersetzt sind. Sie sind, ausgenommen die Salze der Alkalien, in Wasser unlöslich. Citronensaures Calcium ($(C_6H_5O_7)_2Ca_3$) mit Wasser und Hefe zusammengebracht, liefert als Producte der Gährung der Citronensäure: Essigsäure, Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff:

1) Demselben Chemiker ist auch die Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure gelungen, indem er weinsaures Cinchonin mehrere Stunden lang einer Temperatur von 170° aussetzte. Durch die Einwirkung der Wärme geht das Cinchonin in Cinchonidin über, und die Bewegung der Moleküle des Cinchonins trägt sich auf die der Weinsäure über und wandelt diese Säure in Traubensäure um. Die Wirkung des Cinchonins bei dieser Umwandelung erstreckt sich darauf, der Weinsäure Stabilität zu ertheilen, damit sie, ohne zerstört zu werden, eine Temperatur ertrage, durch welche sie im freien Zustande sehr bald verändert werden würde.

$$\underbrace{4\,C_6H_8O_7}_{\text{Citronensäure}} + 2\,H_2O = \underbrace{3\,C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{2\,C_4H_8O_2}_{\text{Buttersäure.}} + 10\,CO_2 + 4\,H_2.$$

Metamorphose der Citronensäure. Wenn man Citronensäure schmilzt, so entweicht Kohlensäure, Kohlenoxydgas und ein wenig Aceton; bis auf 195° erhitzt, geht ein ölartiger Körper über, der aus einem Gemenge zweier isomerer Säuren, der Itacon- und Citraconsäure $C_5H_6O_4$ besteht. Im Anfang der Zersetzung bildet sich eine Säure, die Aconitsäure $C_6H_6O_6$, welche sich in der Natur in *Aconitum Napellus* und im *Equisetum fluviatile* findet. Diese Umwandelungen erklären sich durch folgende Gleichungen:

$$\underbrace{C_6H_8O_7}_{\text{Citronensäure.}} = H_2O + \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Aconitsäure.}}$$

$$\underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Aconitsäure.}} = CO_2 + \underbrace{C_5H_6O_4}_{\text{Itaconsäure.}}$$

$$\underbrace{C_5H_6O_4}_{\text{Itaconsäure.}} = H_2O + \underbrace{C_5H_4O_3}_{\text{Citraconsäure.}}.$$

Durch Behandeln der Citraconsäure mit Salpetersäure bildet sich die Mesaconsäure, die mit der Itacon- und Citraconsäure isomer ist.

Reagentien auf Citronensäure. Die Citronensäure unterscheidet sich von anderen ähnlichen Säuren dadurch, dass ihre oder ihrer Salze wässerige Lösungen durch Kalkwasser oder Kalksalze in der *Kälte nicht*, wohl aber in der *Siedehitze* gefällt werden. Der entstandene Niederschlag von citronensaurem Calcium ist unlöslich in Kali, löslich in Ammoniaksalzen.

$$\text{Aepfelsäure } C_4H_6O_5 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 = \left\{\begin{matrix} CO\,.\,OH \\ C_2H_3(OH) \\ CO\,.\,OH \end{matrix}\right.$$

Aepfelsäure. Vorkommen derselben. Die Aepfelsäure oder Vogelbeersäure ist eine der verbreitetsten organischen Säuren; sie findet sich fast in allen sauren Säften, doch nie rein, sondern fast stets in Gesellschaft von Weinsäure, Oxalsäure oder Citronensäure. Namentlich kommt sie in sauren Aepfeln, sowie in dem Safte der Berberitzen und der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*), in den Beeren von *Hippophaea rhamnoïdes*

und in dem Hauslaub (*Sempervivum tectorum*) vor. Die Aepfelsäure tritt ferner als Zersetzungsproduct des Asparagins durch salpetrige Säure und durch Gährung auf, welches als deren Amid betrachtet werden kann. Die Bildung der Aepfelsäure aus Asparagin durch salpetrige Säure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_4H_8N_2O_3}_{\text{Asparagin.}} + N_2O_3 = \underbrace{C_4H_6O_5}_{\text{Aepfelsäure.}} + 4N + H_2O.$$

Eigenschaften der Aepfelsäure.

Die Aepfelsäure bildet eine körnige krystallinische Masse, von sehr saurem Geschmack, die bei 83° schmilzt, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, in Lösungen selbst in verschlossenen Gefässen sich zersetzt, Goldoxyd reducirt und mit Schwefelsäure erwärmt in Kohlenoxyd und Essigsäure zerfällt ($C_4H_6O_5 = C_2H_4O_2 + 2CO + H_2O$). Unter Mitwirkung von Fermenten oder überhaupt reducirenden Agentien, wie die Jodwasserstoffsäure, geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure und Buttersäure über:

$$1)\ \underbrace{3C_4H_6O_5}_{\text{Aepfelsäure.}} = \underbrace{2C_4H_6O_4}_{\text{Bernsteinsäure.}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} + 2CO_2 + H_2O$$

$$2)\ \underbrace{2C_4H_6O_5}_{\text{Aepfelsäure.}} = \underbrace{C_4H_8O_2}_{\text{Buttersäure.}} + 4CO_2 + 2H_2.$$

Darstellung der Aepfelsäure.

Man erhält die Aepfelsäure durch Sättigen des Vogelbeer- oder Berberitzensaftes mit kohlensaurem Kalium, Fällen mit salpetersaurem Blei und Behandeln des entstandenen unlöslichen Bleisalzes, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit überschüssigem Schwefelbarium, das entstehende Schwefelblei entzieht der Masse den Farbstoff. Zur Abscheidung der Citronen- und der Weinsäure wird die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Baryt in der Siedehitze gesättigt. Aepfelsaures Barium bleibt in Lösung; dasselbe wird genau durch Schwefelsäure zersetzt, und die Lösung der Aepfelsäure im Wasserbade bis zur Syrupdicke abgedampft.

Aepfelsaure Salze.

Mit den Basen vereinigt sich die Aepfelsäure unmittelbar zu Salzen, die sich meist leicht im Wasser lösen. — Das Bleisalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich; bei 100° schmilzt es unter Wasser zu einer harzähnlichen Masse, welche gleich dem Oel dem Wasser wenig Berührungspunkte darbietet.

Metamorphose der Aepfelsäure in der Wärme.

Bis auf 120° erhitzt, erleidet die Aepfelsäure keine Zersetzung; bei 150° beginnt sie sich zu zerlegen, und

bildet bei 180° eine ölartige Flüssigkeit, die, wenn das Erhitzen in einer Retorte vorgenommen worden ist, in die Vorlage übergeht und beim Erkalten eine krystallinische Masse bildet. Dieser Körper ist

Maleïnsäure. die Maleïnsäure. Steigert man die Temperatur nur bis auf 150°, so entweicht Wasser und man erhält die Fumar- oder

Fumarsäure. Paramaleïnsäure. Die letztere Säure findet sich in *Lichen islandicus*, in dem Erdrauch (*Fumaria officinalis*), in *Glaucium luteum* und *Corydalis bulbosa*. Beide haben die Formel $C_4H_4O_4$. Sie unterscheiden sich von einander, dadurch, dass die Equisetsäure sich in Wasser sehr leicht löst, während die Fumarsäure 200 Th. desselben bedarf. Erstere giebt mit salpetersaurem Silber in verdünnten Lösungen keinen Niederschlag; letztere fällt aber Silber aus Lösungen, in welchen durch Salzsäure die Gegenwart des Silbers nicht mehr angezeigt wird. Man hat deshalb die Fumarsäure als Reagens auf Silber vorgeschlagen. Maleïnsäure und Fumarsäure geben beide durch Gährung, so wie beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser Bernsteinsäure.

Reagentien auf Aepfelsäure. Die Aepfelsäure giebt bei vorsichtigem Erhitzen in einem Probirgläschen ein krystallinisches Product (Maleïnsäure). Wird eine wässerige Lösung derselben mit Kalkwasser neutralisirt, so entsteht weder in der Kälte noch in der Siedehitze ein Niederschlag. Das Verhalten des Bleisalzes in siedendem Wasser ist gleichfalls für die Aepfelsäure charakteristisch. Die Aepfelsäure besitzt die Eigenthümlichkeit, dass sie weder im concentrirten, noch im verdünnten Zustande durch die kohlensauren Salze der Erden, kohlensaure Magnesia ausgenommen, neutralisirt wird; selbst nach anhaltendem Kochen mit einem Ueberschusse derselben reagirt die Auflösung deutlich sauer, obgleich die neutralen Salze der Aepfelsäure blaues Lakmuspapier nicht röthen.

5. Angelicasäuregruppe.

Die in die Angelicasäuregruppe gehörigen Säuren haben das Paradigma:

$$[(CH_2)_n - H_2] + O_2.$$

Die bis jetzt bekannten Glieder dieser Gruppe sind:

Aconitsäure	$C_2\ H_2\ O_2$
Acrylsäure	$C_3\ H_4\ O_2$
Crotonsäure	$C_4\ H_6\ O_2$

Angelicasäure, Camphersäure	$C_5H_8O_2$
Pyroterebylsäure	$C_6H_{10}O_2$
Damalursäure	$C_7H_{12}O_2$
Campholsäure	$C_{10}H_{18}O_2$
Moringasäure	$C_{15}H_{28}O_2$
Hypogaeasäure	$C_{16}H_{30}O_2$
Oelsäure, Elaïdinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Döglingsäure	$C_{19}H_{36}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$

Aconitsäure $C_2H_2O_2$ oder $C_6H_6O_6$.

Aconitsäure. Die Aconitsäure (Citridinsäure, Equisetsäure) findet sich fertig gebildet in dem Eisenhut (*Aconitum*), in dem Schachtelhalm (*Equisetum fluviatile*), im *Delphinium consolidum* und entsteht als Zersetzungsproduct der Citronensäure durch die Wärme. Sie krystallisirt in farblosen, warzenähnlichen Körnern, besitzt einen angenehm sauren Geschmack und ist nicht sublimirbar. Sie wird bei 160° zersetzt. Sie löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether und ist mit der Fumarsäure isomer.

Acrylsäure $C_3H_4O_2$.

Acrylsäure. Die Acrylsäure (Acronsäure) entsteht durch Oxydation des Acroleïns C_3H_4O an der Luft, durch die Einwirkung von Chromsäure auf Allylalkohol und durch Erhitzen von Aethyl-Kalium auf Jodpropionsäure. Sie bildet eine wasserhelle stark saure Flüssigkeit von einem der Essigsäure ähnlichen, sauren Geruch, der sich aber von jener durch einen brenzlichen Nebengeruch unterscheidet. Sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, wird bei 0° noch nicht fest und siedet bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur. Mit Alkalien in Berührung gebracht, geht sie in Essigsäure über. Mit schmelzendem Kaliumhydroxyd behandelt, bildet sie unter Wasserstoffentwickelung essigsaures und ameisensaures Kalium.

Crotonsäure $C_4H_6O_2$.

Crotonsäure.

Die Crotonsäure bildet sich beim Verseifen des Crotonöles aus dem Samen von (*Croton tiglium*) mit Aetznatron, wobei eine Seife aus Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure und ausserdem eine wässerige Flüssigkeit sich bildet, aus welchen Säuren Crotonsäure und Angelicasäure abscheiden. Sie erscheint als eine ölige, in Wasser lösliche Flüssigkeit. Eine isomere feste Säure bildet sich aus dem Crotonaldehyd (welches durch die Vereinigung zweier Moleküle von gewöhnlichem Aldehyd entsteht) durch Oxydation an der Luft, ferner durch trockne Destillation von Oxybuttersäure, endlich durch die Einwirkung von Alkalien auf Cyanallyl (Crotonitril). Letztere Säure ist krystallinisch, schmilzt bei 72° und siedet bei 182°.

Angelicasäure $C_5H_8O_2$.

Angelicasäure.

Die Angelicasäure, Sumbulolsäure findet sich in der Angelicawurzel und in der Moschus- oder Sumbulwurzel. Sie bildet sich durch Oxydation aus dem sauerstoffhaltigen Antheile des römischen Kamillenöles C_5H_8O, welches als das Aldehyd der Angelicasäure betrachtet werden kann, und entsteht endlich als Spaltungsproduct des Peucedanins (Imperatorins) durch die Einwirkung von Kaliumhydroxyd. Sie krystallisirt in durchsichtigen, farblosen Nadeln, die sauer reagiren, bei 45° schmelzen und bei 190° unverändert überdestilliren. Sie besitzt einen aromatischen Geruch, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in Alkohol, Aether und Oelen sehr leicht auflöslich. Durch Behandeln mit schmelzendem Kaliumhydroxyd zerfällt sie unter Wasserstoffentwickelung in essigsaures und propionsaures Kali:

$$\underbrace{C_5H_8O_2}_{\text{Angelica-säure.}} + 2(KOH) = \underbrace{C_2H_3KO_2}_{\text{essigsaures Kalium.}} + \underbrace{C_3H_5KO_2}_{\text{propions. Kalium.}} + H_2$$

Wasserfreie Angelicasäure.

Durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf angelicasaures Kalium bildet sich Angelicasäureanhydrid $C_{10}H_7O_3$ in Gestalt eines neutralen, nicht krystallisirbaren Oeles, das bei der Destillation eine schwach saure Reaction annimmt und deren Geruch keine Aehnlichkeit mit dem des Angelicasäurehydrates besitzt. Die Umwandelung in das Hydrat geschieht schwierig durch Wasser, leicht durch alkalische Lösungen.

Camphersäure $C_5H_8O_2$ oder $C_{10}H_{16}O_4$.

Camphersäure. Die Camphersäure entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Campher. Sie krystallisirt im wasserfreien Zustande ($C_{10}H_{14}O_3$) in schönen Prismen, ist anfänglich geschmacklos, irritirt aber den Schlund nach einiger Zeit; sie löst sich kaum in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser, leicht aber in siedendem Alkohol und Aether. Sie beginnt bei 130° zu sublimiren, schmilzt bei 175—178° und destillirt bei 220° unverändert über. Wenn sie einige Stunden lang mit Wasser gekocht wird, so geht sie in das Hydrat $C_5H_8O_2$ über, das bei 36° schmilzt und bei noch stärkerem Erhitzen in wasserfreie Säure und Wasser zerfällt. Man stellt die Camphersäure dar, indem man 1 Th. Campher mit 7 Th. Salpetersäure destillirt und das Uebergegangene so oft in die Retorte zurückgiesst, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Beim Erkalten scheidet sich die Camphersäure aus der Flüssigkeit aus, sie wird durch Auflösen in siedendem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt.

Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$.

Oelsäure. Die Oelsäure, Elaïnsäure findet sich fertig gebildet im Blute, in der Rindsgalle und im Leichenfett, mit Glycerin verbunden kommt sie vor in allen in der Natur vorkommenden Fetten, besonders aber in den Oelen. Je nach den verschiedenen Fettarten ist auch die darin enthaltene Oelsäure verschieden, und man unterscheidet die Oelsäure des Baumöls und wahrscheinlich der meisten fetten Oele von der obigen Formel, die Oelsäure der Butter, und die Oelsäure des Leinöles. Die Oelsäure bildet ein farbloses Oel, das bei einigen Graden unter 0 zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist von schwachem Geruch, scharfem Geschmack und saurer Reaction. Sie löst sich nicht in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältniss. — Man stellt die Oelsäure dar, indem man die bei der Darstellung der Palmitinsäure erhaltene Lösung des ölsauren Bleioxydes mit Wasser und Salzsäure mischt; es scheidet sich das Blei als Chlorblei aus, während die Oelsäure in dem Aether gelöst bleibt und durch Verdunsten des letzteren erhalten wird. Zur Rei-

nigung wird sie nochmals verseift und die erhaltene Seife abermals zersetzt. — Bei der Destillation wird die Oelsäure zersetzt und es bilden sich Sebacinsäure, Kohlensäure, Capron- und Caprylsäure. Wenn in reine Oelsäure salpetrigsaures Gas geleitet wird, so verwandelt sich die Flüssigkeit in eine feste blättrige Masse, die Elaidinsäure, die mit der Oelsäure isomer ist. Durch Salpetersäure bilden sich aus der Oelsäure, durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung, die flüchtigen Säuren der Gruppe der fetten Säuren von der Essigsäure an bis zur Caprinsäure, sowie mehrere Säuren der Bernsteinsäuregruppe. Durch schmelzendes Kaliumhydroxyd giebt sie unter Wasserstoffentwickelung essigsaures und palmitinsaures Kalium:

$$\underbrace{C_{18}H_{34}O_2}_{\text{Oelsäure.}} + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \underbrace{C_2H_3KO_2}_{\text{Essigsaures Kalium.}} + \underbrace{C_{16}H_{31}KO_2}_{\text{Palmitins. Kalium.}} + H_2$$

Die übrigen Säuren dieser Gruppe.

Die übrigen Säuren dieser Gruppe sind nur von untergeordneter Wichtigkeit:

Die Pyroterebylsäure, Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ bildet sich bei der trockenen Destillation der Terebinsäure. Sie bildet ein farbloses, ölartiges Liquidum, das der Buttersäure ähnlich riecht, bei — 20° noch nicht erstarrt, und unter 200° siedet.

Die Damalursäure $C_7H_{12}O_2$ und Damolsäure $C_{10}H_{18}O_2$ finden sich unter den Destillationsproducten des mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Kuhharns; noch wenig untersuchte Säuren.

Die Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ entsteht, wenn Campherdämpfe über erhitzten Kalk geleitet werden. Sie ist krystallisirbar, schmilzt bei 80°, destillirt bei 250° ohne Zersetzung über, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist und Aether.

Die Döglingsäure $C_{19}H_{36}O_2$, eine eigenthümliche Oelsäure, die in dem Thrane der *Balaena rostrata* enthalten ist. Sie ist bei 16° vollkommen flüssig, erstarrt einige Grade unter 0°, ist gelb und röthet Lakmus.

Die Erucasäure, Senfölsäure $C_{22}H_{42}O_2$ findet sich als Glycerid in dem weissen und schwarzen Senfsamen. Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 34° und erstarrt bei 33°.

6. Milchsäuregruppe.

In die Milchsäuregruppe, deren Glieder nach der Formel $(CH_2)_n + O_3$ zusammengesetzt sind, gehören:

Glycinsäure	$C_2H_4\ O_3$
Milchsäure	$C_3H_6\ O_3$

Butylactinsäure	$C_4H_8O_3$
Leucinsäure	$C_6H_{12}O_3$

Milchsäure $C_3H_6O_3$.

Milchsäure. Die **Milchsäure** existirt in zwei isomeren Modificationen, nämlich als **Gährungsmilchsäure** (Aethylidenmilchsäure, $\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}CH\\CH_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH)\end{matrix}$ und als **Fleischmilchsäure** (Aethylenmilchsäure $\left\{\begin{matrix}CH_2(OH)\\CH_2CO\,.\,OH\end{matrix}\right\}$. Erstere bildet sich bei der Milchsäuregährung, bei welcher diese Säure aus Stärke, Rohrzucker, Milchzucker etc. unter Mitwirkung eines Fermentes entsteht. Sie findet sich im Sauerkraute, in den sauren Gurken, in der sauren Milch, im Magensafte, im Harn und ist wohl ein nie fehlender Bestandtheil aller thierischen Flüssigkeiten. Sie kann künstlich durch Zersetzen des Alanins mittelst salpetriger Säure dargestellt werden. Sie entsteht ferner aus der Brompropionsäure durch Behandeln derselben mit Kalilauge ($C_3H_5BrO_2 + H_2O = HBr + C_3H_6O_3$) und endlich durch Oxydation des Propylenalkohols ($C_3H_8O_2 + O_2 = H_2O + C_3H_6O_3$).

Milchsäure. Die **Milchsäure** erscheint als farblose, syrupdicke Flüssigkeit, von 1,25 spec. Gewicht, sehr saurem Geschmack und ohne Geruch. Sie ist im hohen Grade hygroskopisch, löst sich demnach leicht im Wasser, im Alkohol, aber nur wenig im Aether. Sie ist ein kräftiges Lösungsmittel für phosphorsaures Calcium, und coagulirt Eiweiss. Mit kalter Milch lässt sie sich mischen, ohne dass die Milch gerinnt; in der Siedehitze sind aber einige Tropfen Milchsäure hinreichend, um die Milch zum Gerinnen zu bringen. Wenn man die Milchsäure längere Zeit einer Temperatur von 130^0 aussetzt, so verliert sie ihr Hydratwasser und es bleibt **wasserfreie Milchsäure** $C_6H_{10}O_5$ als feste, gelbe Masse von bitterem Geschmack zurück. Wird diese Säure bis über 250^0 erhitzt, so zersetzt sie sich in Milchsäurehydrat, Lactid, Aldehyd, Kohlenoxyd, Wasser und etwas Citrakonsäure. Erhitzt man Milchsäure mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, so entwickelt sich **Aldehyd** und Kohlensäure. Bei Gegenwart faulender Proteïnkörper und Kalk geht die Milchsäure leicht in Buttersäure über. Das **Lactid** oder das eigentliche

Wasserfreie Milchsäure.

Lactid.

Milchsäureanhydrid hat die Formel $C_3H_4O_2$; es bildet eine weisse Masse von saurem Geschmack, die an feuchter Luft und im Wasser in Milchsäure übergeht; mit wasserfreiem Ammoniak zusammengebracht, bildet das Lactid Lactamid $C_3H_7NO_2$.

Darstellung der Milchsäure. Man erhält die Gährungsmilchsäure, 1) indem man nach Gobley 1 Th. Milchzucker, 1 Th. Kreide, 2 Th. abgerahmte Milch und 4 Th. Wasser mit einander mengt und die Mischung einer Temperatur von 25 bis 30° aussetzt. Nach beendigter Gährung wird das entstandene milchsaure Calcium mit Schwefelsäure zersetzt, die Milchsäure von dem Gyps durch Alkohol getrennt und die alkoholische Lösung vorsichtig abgedampft. Nach Bensch erhält man 2) die Milchsäure aus dem Rohrzucker, indem man denselben mit Weinsäure, Kreide, Milch und Wasser gemengt, bei 25--30° gähren lässt und aus dem milchsauren Calcium die Säure auf die oben angegebene Weise abscheidet. Aus dem Sauerkraute erhält man 3) die Milchsäure, indem man eine Abkochung desselben mit kohlensaurem Zink zersetzt, aus dem milchsauren Zink durch Barytwasser das Zinkoxyd abscheidet und das milchsaure Barium durch Schwefelsäure zersetzt. Es ist zu bemerken, dass man bei Anwendung höherer Temperatur, als der eben angegebenen, aus dem Rohr- und Milchzucker keine Milchsäure, sondern Buttersäure erhält.

Die milchsauren Salze. Die Milchsäure verbindet sich mit den Basen zu den milchsauren Salzen, welche nach den Formeln

$$\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ R_2 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ R \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} 2\,C_3H_4O \\ R \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_4$$

zusammengesetzt sind. Salze der letzteren Formel nennt man saure Salze.

Fleischmilchsäure. Die Fleischmilchsäure (Aethylenmilchsäure) findet sich in den Muskeln nach deren Absterben, in der Galle und in den Drüsensäften und kann künstlich aus dem Aethylenoxychlorür dargestellt werden. Sie liefert nicht wie die Gährungsmilchsäure durch Oxydation Essigsäure und Ameisensäure, sondern Malonsäure.

Anwendung und Nutzen der Milchsäure. Ausser der Anwendung der Milchsäure als Arzneimittel und Nahrungsmittel (Sauerkraut, saure Gurken, gewisse säuerliche Biere u. s. w.), wird diese Säure in der Gerberei, Färberei, Zeugdruckerei, Stärkefabrikation benutzt. In der Gerberei ist sie jedenfalls als Bestandtheil der Lohe nicht unwirksam; bei den Färbern ist sie in dem Kleienbad enthalten, und bei der Stärkefabrikation dient sie als saures Stärkewasser, um die Stärke von den

Proteïnsubstanzen zu befreien. Die Milchsäure scheint ferner bei der geistigen Gährung eine wesentliche Rolle zu spielen, sie ist meist in der gährenden Flüssigkeit enthalten und findet sich neben Bernsteinsäure als nicht flüchtige Säure in dem Destillationsrückstande, dem Spühlicht, der seiner sauren Eigenschaften wegen zum Reinigen von Metall benutzt wird.

Reagentien auf Milchsäure.

Die Milchsäure unterscheidet sich durch ihre Flüssigkeit und Nichtflüchtigkeit von einer grossen Anzahl anderer organischer Säuren; von der Aepfelsäure, mit welcher sie einige Aehnlichkeit hat, durch die Löslichkeit ihres Bleisalzes. Die Eigenschaft dieser Säure, phosphorsaures Calcium in grosser Menge zu lösen, ist ebenfalls für die Milchsäure charakteristisch.

Glycolsäure $C_2H_4O_3$ und Leucinsäure $C_6H_{12}O_3$.

Glycolsäure und Leucinsäure.

Die Glycolsäure und Leucinsäure bilden sich beim Behandeln von Glycocoll (Glycin) und Leucin mit salpetriger Säure. Erstere entsteht auch beim Oxydiren von Alkohol mit Salpetersäure.

7. Benzoësäuregruppe.

Zu den Säuren der Benzoësäuregruppe, auch genannt die Reihe der aromatischen Säuren, rechnet man folgende Säuren:

Benzoësäure	$C_7H_6O_2$
Salicylsäure	$C_7H_6O_3$
Toluylsäure	$C_8H_8O_2$
Anissäure	$C_8H_8O_3$
Zimmtsäure	$C_9H_8O_2$
Cumarinsäure	$C_9H_8O_3$
Cuminsäure	$C_{10}H_{12}O_2$.

Benzoësäure $C_7H_6O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$

Benzoesäure. Vorkommen und Bildung derselben.

Die Benzoësäure (Phenylameisensäure) findet sich im Benzoëharz, im Tolubalsam und bildet sich durch

Oxydation des Bittermandelöls, des Toluols, Cuminols etc.; sie erzeugt sich daher aus allen Substanzen, welche in Bittermandelöl übergehen können, wenn dieselben mit oxydirenden Körpern in Berührung kommen. Sie bildet sich ferner durch Oxydation der Zimmtsäure (z. B. mit übermangansaurem Kalium), durch Zersetzung der Hippursäure, durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Phtalsäure:

$$\underbrace{C_8H_6O_4}_{\text{Phtalsäure.}} - CO_2 = \underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Benzoësäure.}}$$

sowie beim Erhitzen von Chinasäure mit Jodwasserstoffsäure:

$$\underbrace{C_7H_{12}O_6}_{\text{Chinasäure.}} + 6\,JH = \underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Benzoësäure.}} + 4\,H_2O + 4\,HJ - 2\,J$$

Sie entsteht endlich aus Brombenzol und Kohlensäure unter Mitwirkung von Natrium:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_7H_5NaO_2 + NaBr$$

und beim Zusammenschmelzen von benzolsulfosaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium:

$$C_6H_5KSO_3 + CHNaO_2 = C_7H_5NaO_2 + KHSO_3,$$

sowie unter Toluenylhydrat beim Kochen von Benzaldehyd (Benzoylhydrür) mit Kalilauge:

$$2\,C_7H_6O + KOH = C_7H_5KO_2 + C_7H_8O$$

Eigenschaften der Benzoesäure.

Die Benzoësäure erscheint in Form weisser biegsamer Nadeln, welche in reinem Zustande geruchlos, von stechend bitterlichem Geschmacke, schwer im Wasser, leicht in Alkohol nnd Terpentinöl löslich sind. Die Benzoësäure schmilzt bei 120° wie ein Fett und bildet nach dem Erkalten eine strahlige Masse; bei 250° siedet sie und kann unverändert überdestillirt werden. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Im thierischen Organismus verwandelt sich die Benzoësäure in Hippursäure.

Darstellung.

Man erhält die Säure 1) aus dem Benzoëharz, indem man dasselbe pulvert, mit einem gleichen Gewichte Sand mengt, um die Masse porös zu machen, das Gemenge in einem irdenen Topf bringt, auf diesen Topf einen andern Topf ohne Boden verkehrt setzt und auf den zweiten Topf einen Papierkonus, welcher an der Spitze mit einem Papierdütchen locker verschlossen ist, befestigt. Den so vorgerichteten Apparat erhitzt man vorsichtig auf einem Ofen. Die Benzoësäure sublimirt und verdichtet sich in dem Papierkonus zu schönen weissen Nadeln. Man erhält auf diese Weise gegen 4 Proc. Benzoësäure; 2) man zieht gepulvertes Benzoëharz mit gelösstem Kalk und Wasser aus und fällt aus dem Filtrat, in welchem die Benzoësäure

als leicht lösliches Calciumsalz enthalten ist, die Benzoësäure durch Salzsäure; 3) man zersetzt Benzoëäther (benzoësaures Aethyloxyd) durch Kochen mit Kali in Benzoësäure und Alkohol, und fällt aus der erhaltenen Lösung die Benzoësäure durch Salzsäure; 4) man zersetzt die aus Pferde- oder Kuhharn ausgeschiedene Hippursäure; 5) man erhitzt phtalsaures Calcium mit Kalkhydrat bis zu 350⁰ und scheidet aus den nun entstandenem Gemenge von benzoësaurem und kohlensaurem Calcium die Benzoësäure mittelst Salzsäure ab.

Benzoesaure Salze.

Die benzoësauren Salze bieten weniger durch ihre Eigenschaften, als durch ihre Zersetzungsprodukte Interesse dar. Mit dem Eisenoxyd bildet die Benzoësäure eine braune, unlösliche Verbindung. Man benutzt deshalb die benzoësauren Alkalien in der analytischen Chemie zur Trennung des Eisens vom Mangan.

Constitution der Benzoesäure und Zersetzungsprodukte derselben durch Säuren.

Wie schon Seite 526 angegeben worden ist, nimmt man in der Benzoësäure, wie in dem Bittermandelöl das Radikal Benzoyl C_7H_5O an. Nach dieser Ansicht besteht das Radikal Benzoyl aus Phenyl C_6H_5, gepaart mit CO.

Die Benzoësäure wird durch concentrirte Schwefelsäure aufgelöst, aber nicht verändert, bringt man aber wasserfreie Schwefelsäure mit Benzoësäure zusammen, so bildet sich die Sulfobenzoësäure $C_7H_6SO_5$. Mit concentrirter Salpetersäure bildet die Benzoësäure die Nitrobenzoësäure $C_7H_5(NO_2)O_2$, welche sich in ihrer Zusammensetzung von der Benzoësäure dadurch unterscheidet, dass in ihr ein Atom Wasserstoff durch ein Molekül Untersalpetersäure ersetzt worden ist. Beim Behandeln der Benzoësäure mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure kann man zwei Atome Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzen und die Säure Binitrobenzoësäure $C_7H_4(NO_2)_2O_2$ erhalten.

Durch Alkalien und höhere Temperatur.

Wenn man Benzoësäure mit überschüssigem Kalk mengt und das Gemenge destillirt, so verliert die Säure 1 Molekül Kohlensäure und es geht eine farblose ätherische Flüssigkeit, das

Benzin.

Benzol (Benzin, Phenylwasserstoff) C_6H_6 über:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Benzoësäure.}} - CO_2 = \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol.}}$$

Das Benzol hat ein spec. Gewicht von 0,85, wird bei 0⁰ C. fest, schmilzt wieder bei + 5⁰ und siedet bei 81⁰. Es brennt mit hellleuchtender russender Flamme, löst sich nicht in Wasser, leicht dagegen in den Alkoholen, den Aethern und den Ketonen.

Mit Salpetersäure behandelt, liefert das Benzol, das auch in grosser Menge unter den flüssigen Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen sich findet und auch sich bildet, wenn man Acetylen durch glühende Röhren gehen lässt ($3\,C_2H_2 = C_6H_6$), das Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$, das wegen seines bittermandelähnlichen Geruches in der Parfümerie als Mirbanessenz, und ferner in der Theerfarbenindustrie den Ausgangspunkt zur Darstellung des Anilins (Amidobenzol) C_6H_7N bildet.

Das Benzol ist überhaupt durch seine Derivate einer der interessantesten Körper der organischen Chemie geworden. Einige der wichtigeren der Substitutionsprodukte des Benzol's sind ausser der oben angeführten:

Monochlorbenzol	C_6H_5Cl
Benzolsulfosäure	$C_6H_5HSO_3$
Azobenzol	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$
Phenol	$C_6H_5(OH)$
Pikrinsäure	$C_6H_2\left\{\begin{matrix}(NO_2)_3\\(OH)\end{matrix}\right.$
Oxyphensäure	$C_6H_4(OH)_2$
Pyrogallussäure	$C_6H_3(OH)_3$
Phtalsäure	$C_6H_4(CO\,.\,OH)_2$
Mellithsäure	$C_6(CO\,.\,OH)_6$
Anilin (Amidobenzol)	$C_6H_5\,.\,NH_2$
Toluol (Methylbenzol)	$C_6H_5\,.\,CH_3$
Benzoësäure	$C_6H_5(CO\,.\,OH)$
Salicylsäure	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\,.\,OH\\OH\end{matrix}\right.$

Benzon. Durch Destillation von neutralem benzoësaurem Calcium erhält man das Benzon $C_{13}H_{10}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$, eine ölartige, farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem brenzlichen Geruche.

Benzoïn. Durch Behandeln von rohem Bittermandelöl mit einer weingeistigen Kalilösung erhält man einen geruch- und geschmacklosen krystallinischen Körper, das Benzoin $C_{14}H_{12}O_2$, das mit dem Bittermandelöl isomer ist. Durch Behandeln des Benzoïns mit Salpetersäure erhält man einen krystallinischen Körper, das Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.

Reagentien auf Benzoesäure. Die Benzoësäure kann nur mit der Bernsteinsäure verwechselt werden, sie ist aber in Wasser schwerer löslich, als letztere, und wird daher aus nicht zu sehr verdünnten Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren als weisses, krystallinisches Pulver gefällt. Eisenoxydsalze werden durch Benzoësäure bräunlichgelb niedergeschlagen.

Benzoesäureanhydrid. Das Benzoësäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$ durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf benzoësaures Natrium

erhalten, erscheint in rhombischen Prismen, die sich nicht in kaltem Wasser, leicht aber in Weingeist und Aether lösen, bei 42° schmelzen, im geschmolzenen Zustande längere Zeit wie ein schweres Oel unter Wasser bleiben können und bei 310° sieden. Die wasserfreie Benzoësäure verbindet sich leicht mit wasserfreier Essigsäure, Zimmtsäure und Cuminsäure zu Benzoëessigsäure $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$, zu Benzoëzimmtsäure und zu Benzoëcuminsäure. Diese Säuren sind öähnliche Körper, die durch die Einwirkung der Alkalien in die Salze der beiden Säurehydrate zerfallen.

$$\text{Salicylsäure } C_7H_6O_3 = \left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = C_6H_4 \left\{\begin{matrix} CO\,.\,OH \\ OH. \end{matrix}\right.$$

Salicylsäure. Die Salicylsäure (Oxybenzoësäure) findet sich an Methyloxyd gebunden in dem ätherischen Oele der *Gaultheria procumbens* (vergl. Seite 450), und bildet sich bei der Oxydation des Salicylwasserstoffes, des Salicins, des Cumarins und des Indigs, so wie auf synthetischem Wege, indem man Kohlensäure in Phenylsäure leitet, während Natrium sich darin unter Wasserstoffentwickelung löst: $C_6H_6O + CO_2 = C_7H_6O_3$. Sie bildet feine geruchlose Nadeln, schmilzt bei 150°, lässt sich bei höherer Temperatur unzersetzt überdestilliren, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Weingeist und Aether. Mit Salpetersäure behandelt giebt sie Nitrosalicylsäure $C_7H_5(NO_2)O_3$, bei fortgesetzter Einwirkung Pikrinsäure. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv violette Färbung.

$$\text{Toluylsäure } C_8H_8O_2 = \left.\begin{matrix} C_8H_7O \\ H \end{matrix}\right\} O = C_6H_4 \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO\,.\,OH \end{matrix}\right.$$

Toluylsäure. Die Toluylsäure entsteht durch Behandeln von Cymol (Methyltoluol) $C_{10}H_{14}$ (s. römisch Kümmelöl, Seite 449) mit verdünnter Salpetersäure, so wie beim Behandeln von Bromtoluol mit Kohlensäure unter Mitwirkung von Natrium. Eine weisse, schwere, käsige Masse, die unter dem Mikroskop aus nadelförmigen Krystallen bestehend erscheint; sie löst sich in siedendem Wasser und in jedem Verhältniss in Weingeist, Holzgeist und Aether. Sie schmilzt bei 176° und lässt sich unzersetzt in schönen Nadeln sublimiren. — Aus der

Toluylsäure entsteht durch Destillation derselben mit Aetzbaryt das Toluol (Methylbenzol) C_7H_8 oder $C_6H_5 . CH_3$, welches sich neben Benzol im Steinkohlen- und im Holztheer findet, eine farblose, dem Benzol ähnliche Flüssigkeit darstellt, die bei 111° siedet und ein spec. Gewicht hat von 0,88. Seine Substitutionsprodukte sind denen des Benzols ganz analog, so bildet es z. B. das Nitrotoluol und das Toluidin C_7H_9N, welches letztere neben dem Anilin die Basis der sogenannten Theerfarben ist.

$$\text{Anissäure } C_8H_8O_3 \text{ oder } C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CO . OH \\ OCH_3. \end{matrix} \right.$$

Anissäure. Die Anissäure (Dragonsäure, Badiansäure, Umbellinsäure, Esdragonsäure) ist ein Oxydationsprodukt, das durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Anis-, Sternanis- und Fenchelstearopten, so wie auf Esdragonöl (neben der anisyligen Säure $C_8H_8O_2$) entsteht. Sie bildet farblose, glänzende Krystalle, die mit der Benzoësäure grosse Aehnlichkeit besitzen. Sie ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser fast unlöslich, und auch in siedendem Wasser nur wenig löslich. In Weingeist und Aether löst sie sich in reichlicher Menge. Diese Lösungen reagiren schwach sauer. Sie schmilzt bei 175° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt sie ohne Zersetzung in weissen Nadeln. Mit überschüssigem Aetzbaryt destillirt, giebt die Anissäure das mit dem Phenol homologe Anisol (Phenolmethyläther) C_7H_8O oder $\left. \begin{matrix} C_6H_5O \\ CH_3 \end{matrix} \right\}$. Die Anissäure ist isomer mit dem salicylsauren Methyl und mit der Mandelsäure.

$$\text{Zimmtsäure } C_9H_8O_2 \text{ oder } \left. \begin{matrix} C_9H_7O \\ H \end{matrix} \right\} O \text{ oder } C_6H_5 \left\{ \begin{matrix} C_2H_2 \\ CO . OH. \end{matrix} \right.$$

Zimmtsäure. Die Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) bildet sich durch Oxydation des Cinnamylwasserstoffs (s. Seite 448) und kommt schon fertig gebildet im alten Zimmtöl, im Perubalsam (in der Menge von 46 %) und Storax vor. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, schmilzt bei 133° und siedet bei 300° und verwandelt sich durch Behandeln mit Salpetersäure, chromsaurem Kalium und

Schwefelsäure, übermangansaurem Kalium u. dergl. erst in Bittermandelöl, dann in Benzoësäure. Durch schmelzendes Kaliumhydroxyd zerfällt sie in Benzoësäure und Essigsäure. Das Zimmtsäureanhydrid $C_{18}H_{14}O_3$ ist ein krystallinisches, bei 127° schmelzendes Pulver, das die grösste Aehnlichkeit mit der wasserfreien Benzoësäure hat.

Cumarsäure $C_9H_8O_3$.

Cumarsäure. Die Cumarsäure, Tonkasäure, Oxyzimmtsäure, entsteht beim Erhitzen von Cumarin (s. Seite 452) mit einer concentrirten Kalilösung. Sie krystallisirt in sehr glänzenden farblosen Nadeln, die geruchlos und bitter sind, und beim Erhitzen wie Benzoësäuredampf riechen. Sie schmilzt bei 190° und wird bei höherer Temperatur zum Theil zersetzt. Mit Kaliumhydroxyd erhitzt, bildet sie neben anderen Produkten Salicylsäure.

Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O \\ H\end{matrix}\right\} O$ oder $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_3H_7 \\ CO\,.\,OH.\end{matrix}\right.$

Cuminsäure. Die Cuminsäure entsteht durch Oxydation des sauerstoffhaltigen Antheils des Römisch-Kümmelöls, des Cuminols $C_{10}H_{12}O$ (s. Seite 449). Sie krystallisirt in farblosen, prismatischen Tafeln, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht im Weingeist und Aether. Sie schmilzt bei 92° und siedet bei 250°. Der Geruch der Cuminsäure erinnert an den der Wanzen. Bei der Destillation der Cuminsäure mit Aetzbaryt geht ein Kohlenwasserstoff, das Cumol C_9H_{12} über, der homolog ist mit dem Benzol und Toluol.

8. Phensäuregruppe.

Zu der Phensäuregruppe rechnet man

Phenylsäure	C_6H_6O
Oxyphensäure	$C_6H_6O_2$
Kresylsäure	C_7H_8O
Taurylsäure	C_7H_8O.

Phenylsäure (Monoxybenzol) $C_6H_6O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = C_6H_5 . OH.$

Phenylsäure. Die Phenylsäure (Phenol, Phenalkohol, Salicon Spirol, Carbolsäure) findet sich im Steinkohlentheer und im Harn (Kuh-, Pferde- und Menschenharn), und bildet sich bei der trockenen Destillation der Salicylsäure, des Salicins, des Benzoëharzes, der Chinasäure und vieler organischer Körper. In kleiner Menge kommt sie im Bibergeil vor. Sie destillirt als farbloses Oel über, das krystallinisch erstarrt; sie krystallisirt in langen prismatischen Nadeln, die bei 42° schmelzen und bei 184° sieden. Ihr spec. Gewicht = 1,080. An der Luft zerfliessen die Krystalle, ohne dass Wasser aufgenommen wird. Sie besitzt einen brennenden Geschmack und einen Rauchgeruch, löst sich schwer im Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether. Die Lösung fällt Leim, coagulirt Eiweiss und wird durch schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid violett gefärbt. Wird Phenylsäure mit Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre stark erhitzt, so bildet sich Anilin. Durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phenylsäure bildet sich die Phenolsulfosäure $C_6H_6SO_4$. Man verwendet die Phenylsäure als Desinfectionsmittel, so wie zur Darstellung der Phenolfarben, unter denen neben der unten anzuführenden Pikrinsäure das Corallin (Aurin, Rosolsäure) besonders hervorzuheben ist; es entsteht durch die Einwirkung von Oxalsäure auf Phenolsulfosäure und ist als formylirtes Phenol zu betrachten:

$$\underbrace{C_6H_5 . OH}_{\text{Phenol.}} + CO = \underbrace{C_6 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ HCO \end{matrix}\right\} OH}_{\text{Corallin.}}$$

Das Corallin färbt Seide und Wolle schön gelbroth. Das Kreosot des Handels ist häufig nichts anderes als Phenylsäure. Durch Behandeln der Phenylsäure mit Salpetersäure bildet sich die:

Pikrinsäure. Pikrinsäure, Trinitromonoxybenzol, Nitrophenissäure, Trinitrophenylsäure, Trinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_3O$. Sie entsteht ferner durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Indig, Seide (Kohlenstickstoffsäure), Salicin, Salicylwasserstoff, Cumarin, Phloridzin, das Harz von *Xanthorhoea hastilis*, Aloë, Storax, Benzoë u. s. w. Eine Säure, die Schunk bei der Behandlung der Aloë mit Salpetersäure erhielt, die Chrysole-

pinsäure ist mit der Pikrinsäure identisch; die reine Säure erscheint als eine aus gelben Blättchen bestehende Masse, die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löst. Bei gelinder Wärme schmilzt sie und sublimirt; bei stärkeren Erhitzen verbrennt sie unter Geräusch. Sie findet zum Gelbfärben von Seide und Wolle Anwendung, so wie in neuerer Zeit zur Herstellung eines Schiesspulversurrogates, des Pikratpulvers, Anwendung. — Man erhält diese Säure, indem man 1 Th. Indig in kleinen Quantitäten in 10 bis 12 Th. siedende Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht einträgt und die Lösung erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Beim Erkalten scheidet sich unreine Säure aus, die durch Lösen in Kali und Fällen mit Salpetersäure gereinigt wird. Im Grossen stellt man jetzt die Pikrinsäure durch Behandeln des schweren Steinkohlentheeröles oder besser der Phenolsulfosäure mit Salpetersäure dar. Die pikrinsauren Salze sind krystallisirbar, von sehr bitterem Geschmack und detoniren bei raschem Erhitzen heftig. Das Kaliumsalz krystallisirt in langen gelben Nadeln, die sich sehr schwer in Wasser lösen. Man benutzt deshalb zuweilen die Pikrinsäure als Reagens auf Kaliumverbindungen.

Wenn man eine wässerige Lösung von Pikrinsäure mit überschüssigem Chlorkalk in einer Retorte erwärmt, so destillirt Chloropikrin $C_2Cl_7N_2O_5$ über. Das Chloropikrin ist ein durchsichtiges, farbloses, aromatisch riechendes Oel, das fast unlöslich in Wasser ist, sich aber leicht in Alkohol und Aether löst. Es siedet bei 120°.

Oxyphensäure (Dioxybenzol oder Metabioxyphenol $C_6H_6O_2$ oder $C_6H_4(OH)_2$.

Oxyphensäure. Die Oxyphensäure (Brenzcatechin, Brenzmoringerbsäure, Nicëinsäure) bildet sich als Produkt der trockenen Destillation des Morins und der Moringerbsäure, der Catechusäure, der Kaffee- und Chinagerbsäure, des Kino so wie des Ledixanthins, eines rothen Stoffes aus *Ledum palustre*. Sie findet sich auch im Holzessig und entsteht als constantes Produkt bei der Einwirkung schmelzender Aetzalkalien auf Braunkohle. Sie geht als eine wasserhelle Flüssigkeit über, die zu einer vollkommen weissen, ziemlich harten Masse erstarrt. Sie löst sich leicht in Wasser, leichter in Alkohol, schwer in Aether. Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich in kleinen, glänzenden, dem rhombischen System angehörenden Krystallen aus. Die Lösung

reagirt kaum sauer; ihr Geschmack ist etwas bitterlich; mit Leimlösung, mit Brechweinstein und mit Chininsalzen giebt sie keinen Niederschlag. Mit Eisenchlorid giebt sie eine smaragdgrüne Flüssigkeit, die auf Zusatz von Alkali in eine dunkelrothe übergeht. Die Krystalle der Oxyphensäure schmelzen bei 110°; die geschmolzene Masse beginnt bei 130° zu verdampfen und gelangt zwischen 240—245° in lebhaftes Sieden. So wie man die Pikrinsäure betrachtet als Phenylsäure, in welcher 3 Atome H durch 3 Moleküle NO_2 ersetzt worden sind, eben so kann man annehmen, dass aus der Oxyphensäure durch Substitution des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure die Oxypikrinsäure entsteht. Die Oxyphensäure lässt sich künstlich darstellen 1) durch Behandeln von Jodphenol mit Kaliumhydroxyd $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\J\end{matrix}\right\}O + KOH = KJ + C_6H_6O_2$) und 2) durch Behandeln von Kreosot ($C_7H_8O_2$) mit Jodwasserstoff ($C_7H_8O_2 + HJ = CH_3J + C_6H_6O_2$).

Oxypikrinsäure. Die Oxypikrinsäure, Styphninsäure $C_6H_3(NO_2)_3O_2$ entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Euxanthinsäure (s. S. 478), Asa foetida, Ammoniakgummi, Sagapen, Galbanum, wässeriges Extrakt von Sandel-, Gelb- und Fernambukholz, Peucedanin u. s. w. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich in 88 Th. Wasser bei 62°, leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Lösungen färben die Haut gelb und sind von zusammenziehendem Geschmack. Beim Sieden mit Wasser zerflüchtigt sie sich. Durch plötzliches Erhitzen detonirt sie. Durch gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali geht sie in Chloranil über, durch Destillation und Chlorkalk liefert sie eben so wie die vorige Säure das Chloropikrin. Die Salze der Oxypikrinsäure detoniren heftig beim Erhitzen, nicht aber durch Stoss.

Kresylsäure C_7H_8O.

Kresylsäure. Die Kresylsäure (Kresol, Monoxytoluol) kommt in dem Steinkohlentheeröl vor, krystallisirt in weissen Krystallen, die bei 35° schmelzen und bei 200° sieden. Sie ist der Phenylsäure in jeder Hinsicht ähnlich und giebt analoge Umwandelungsprodukte.

Taurylsäure C_7H_8O.

Taurylsäure. Die Taurylsäure ist eine noch wenig bekannte, aus dem Kuhharn dargestellte Säure, die sich von der ihr sehr ähnlichen Phenylsäure und Kresylsäure durch höheren Siedepunkt unterscheidet.

9. Zuckersäuregruppe.

In diese Gruppe gehören die beiden isomeren Säuren:

Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$
Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$.

Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ oder $C_4H_4(OH)_4 \begin{cases} CO \;.\; OH \\ CO \;.\; OH. \end{cases}$

Zuckersäure. Die Zuckersäure, Hydroxalsäure, Pseudoäpfelsäure entsteht beim Behandeln des Zuckers, der Stärke und ähnlicher Substanzen mit Salpetersäure neben Oxalsäure; sie erscheint in reinem Zustande als spröde Masse, die an der Luft feucht und klebrig wird, sie ist von stark saurem Geschmack und löst sich in allen Verhältnissen im Wasser und Alkohol, sehr schwer aber im Aether. — Man erhält die Zuckersäure, indem man 1 Th. Zucker mit 2 Th. Salpetersäure von 1,25—1,30 spec. Gewichte bei gelinder Wärme erhitzt, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, nach dem Erkalten mit der Hälfte Wasser mischt, mit kohlensaurem Kalium sättigt und mit Essigsäure zersetzt. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene saure zuckersaure Kalium wird mit kohlensaurem Kalium gesättigt, mit schwefelsaurem Kadmium gefällt und das entstandene zuckersaure Kadmium mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von Schwefelkadmium abfiltrirte Flüssigkeit wird vorsichtig zur Trockene abgedampft. Bei der trockenen Destillation giebt diese Säure nicht den Geruch nach verbranntem Zucker. Salpetersaures Silber mit einigen Tropfen Ammoniak und Zuckersäure erwärmt, scheidet metallisches Silber als Metallspiegel aus, was auf einen Gehalt von Aldehyd deutet. Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt die Zuckersäure in Oxalsäure und Essigsäure. Durch Oxydation mit Salpetersäure

wird die Zuckersäure in Weinsäure übergeführt ($C_6H_{10}O_8 + 2O_2 = C_4H_6O_6 + 2CO_2 + 2H_2O$).

Schleimsäure $C_6H_8O_7, H_2O$.

Schleimsäure. Die Schleimsäure, Milchzuckersäure entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker und Gummi. Sie bildet sich dabei neben Oxalsäure. Sie erscheint als weisses, sandiges Pulver, das schwach säuerlich schmeckt, sich in 60—80 Th. siedendem Wasser löst, in Alkohol und Aether aber ganz unlöslich ist. Man erhält sie, indem man 1 Th. Milchzucker mit 5 Th. Salpetersäure von 1,350 spec. Gewicht bis zum Aufhören der Gasentwickelung gelinde erwärmt und die Flüssigkeit in einer Retorte erhitzt, bis alle Salpetersäure übergegangen ist. Aus dem Rückstande scheidet sie sich beim Erkalten als weisses Pulver aus. — Beim Erhitzen bildet sie Pyroschleimsäure $C_5H_4O_3$. Die Schleimsäure ist eine schwache Säure. Mit den Basen giebt sie meistens unlösliche Salze; löslich sind die Salze der Alkalien.

10. Gerbsäuregruppe.

Gerbsäuren, Allgemeines über dieselben. In einer grossen Anzahl von Pflanzen kommen eigenthümliche Verbindungen vor, deren hauptsächlichster Charakter es ist, mit Leim und mit leimgebenden Gebilden constante Verbindungen einzugehen, welche sich im Wasser nicht lösen und sich durch die Eigenschaft, nicht zu faulen, auszeichnen. Diese Verbindungen bezeichnet man mit dem Namen Leder, und den Körper, der die Umwandlung der Haut in Leder bewirkt, als Gerbstoff oder Tannin. Pelouze zeigte, dass der Gerbstoff in den verschiedenen Pflanzen verschieden sei und wies zugleich nach, dass der Gerbstoff stets saure Eigenschaften besitze; er gab demselben den Namen Gerbsäure. Man unterscheidet je nach den verschiedenen Pflanzen verschiedene Gerbsäuren, die jedoch zum grössten Theil nur unvollständig untersucht sind. Einige dieser Gerbsäuren sind Glycoside, so z. B. die Galläpfelgerbsäure, die sich durch Säuren in Gallussäure und in Glycose spaltet.

Galläpfelgerbsäure $C_{27}H_{22}O_{17}$ (nach Ad. Strecker);

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{c} CO\,.\,OH \\ (OH)_2 \end{array}\right. \\ \qquad\quad\; O \\ C_6H_2\left\{\begin{array}{c} (OH)_2 \\ CO\,.\,OH \end{array}\right. \end{array}\right\}$$ (nach H. Schiff).

Galläpfelgerbsäure. Eigenschaften derselben.

Die Galläpfelgerbsäure (Digallussäure) findet sich in beträchtlicher Menge in den Galläpfeln, den bekannten Auswüchsen, die durch den Stich der Gallwespe in die Blattstiele entstehen, in der Tormentille, und im grünen Thee, überhaupt in einer grossen Anzahl zusammenziehend schmeckender Pflanzen und Pflanzentheile.

Die Galläpfelgerbsäure erscheint in Gestalt einer weissgelblichen, nicht krystallinischen, schwammigen Masse, die sich im Wasser und Alkohol, aber fast nicht im Aether löst, höchst adstringirend, aber nicht bitter schmeckt. Die wässerige Lösung reagirt sauer, fällt Leimlösung und führt Haut in Leder über; sie fällt Brechweinsteinlösung weiss und gallertartig, Lösungen organischer Basen weiss. Sie reducirt die Oxyde edler Metalle, fällt Eisenoxydulsalze nicht, Eisenoxyd aber schwarzblau.

Darstellung der Galläpfelgerbsäure.

Man stellt die Galläpfelgerbsäure am besten aus zerstossenen Galläpfeln nach der Deplacirungs- oder Verdrängungsmethode dar. Man bringt die Galläpfel in einen länglichen Trichter, der unten mit etwas Baumwolle verstopft ist und setzt den Trichter auf eine Flasche, wie die beistehende Figur 69 zeigt. Auf die Galläpfel giesst man wasserhaltigen Aether, das Wasser löst die Gerbsäure auf, der Aether andere Substanzen. Beide Flüssigkeiten laufen ab und trennen sich in der Flasche in zwei Schichten; die obere ätherische wird abgegossen und die andere im luftleeren Raume eingedampft.

Fig. 69.



Gerbsaure Salze.

Die gerbsauren Salze oder Tannate bieten nichts Besonderes dar. Das gerbsaure Eisenoxyd ist in der Tinte enthalten und bildet zum Theil das Färbende derselben.

Metamorphose der Galläpfelgerbsäure.

Bei einer Temperatur von 200° zerfällt die Gerbsäure in Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$ und Wasser; bei 250° liefert

die Gerbsäure Metagallussäure $C_6H_4O_2$, Wasser und Kohlensäure. Setzt man eine wässerige Gerbsäurelösung der Luft aus, so geht die Gerbsäure in Gallussäure über. Die Ueberführung der Gerbsäure in Gallussäure wird auch durch Hefe, durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure etc. bewirkt. Durch verdünnte Schwefelsäure oder verdünnte Kalilösung bildet die Gerbsäure Gallussäure und Essigsäure.

Anwendung und Reagentien der Gerbsäure.

Die Gerbsäure ist das wirksame Princip bei der Lederbereitung vermittelst Lohe, Catechu, Bablah, Dividivi etc. Sie dient ferner zur Darstellung der Tinte, zum Schwarzfärben, in der Medicin als adstringirendes Mittel. In der Chemie benutzt man die Gerbsäure zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Alkaloïde, zur Abscheidung des Leims und zur Reduction des Goldes. Man erkennt und unterscheidet die Gerbsäure von der Gallussäure durch ihr Verhalten gegen Leim, so wie von anderen Säuren durch die erwähnte Reaction gegen Eisenoxydsalze.

Gallussäure.

Die Gallussäure $C_7H_6O_5$, H_2O oder $C_6H_2\left\{\begin{matrix} CO.OH \\ (OH)_3 \end{matrix}\right.$ ist ein Umsetzungsproduct der Gerbsäure und begleitet dieselbe häufig in der Natur; sie krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, die sich in 100 Th. kaltem und 3 Th. siedendem Wasser, leichter noch in Alkohol lösen. Die Gallussäure fällt Leimlösung nicht. Man erhält die Gallussäure, indem man eine Gerbsäurelösung monatelang an der Luft stehen lässt oder Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure kocht. Beim Erhitzen bis zu 212° zerfällt sie wie die Gerbsäure in Pyrogallussäure oder Trioxybenzol $C_6H_6O_3$ oder $C_6H_3(OH)_3$; sie ist weiss, krystallinisch, ohne Geruch und von bitterem Geschmack; mit schwefelsaurem Eisenoxydul giebt sie eine schwarzblaue, mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Sie reducirt die Oxyde der edlen Metalle und wird deshalb eben so wie die Gallussäure bei der Erzeugung der Lichtbilder angewendet. Neben der Gallussäure erzeugt sich aus der Gerbsäure noch eine andere Säure, die Ellagsäure $C_7H_3O_4$, die schon in der Natur in der Tormentilla, so wie in Eingeweidenconcrementen (Bezoaren) gewisser ostindischer Gazellenarten vorkommt. Durch Erhitzen der Gallussäure mit Schwefelsäure erhält man die Roth- oder Rufigallussäure $C_{14}H_8O_8$; sie bildet krystallinische Körner von kermesbrauner Farbe, welche beim Erhitzen bis zu 120° ihr Krystallwasser verlieren und dadurch matt werden. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft wird sie grösstentheils unter Verkohlung zerstört,

ein Theil aber entgeht der Zersetzung und bedeckt die Kohle mit zarten, prismatischen, zinnoberrothen Krystallen. Mit Zinkstaub erhitzt, liefert sie Anthracen.

Moringerbsäure $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$.

Moringerbsäure. Die Moringerbsäure oder das Maclurin findet sich im Gelbholz (*Morus tinctoria* oder *Maclura tinctoria*), in den dickeren Stämmen desselben oft in grosser Menge, krystallinisch mit Morin-Kalk und anderen amorphen Substanzen gemengt, abgelagert. Man erhält sie, indem man die Ablagerung mit Wasser auskocht, und die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidende Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol reinigt.

Eigenschaften. Sie erscheint als citronengelbes, krystallinisches Pulver, das sich schon in kaltem Wasser, leicht in siedendem, in Alkohol und Aether löst. Die wässerige Lösung reagirt sauer und schmeckt zusammenziehend. Sie reducirt die Oxyde der edlen Metalle, fällt Eisenoxydulsalze nicht, Eisenoxyd aber dunkelgrün. Brechweinstein wird durch diese Säure gefällt. Mit Bleizuckerlösung giebt sie einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und aus der Lösung beim Erkalten krystallinisch sich abscheidet. Beim Erhitzen giebt sie Oxyphensäure oder Brenzcatechin (vergl. Seite 534). Wenn man Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so erhält man eine der Rothgallussäure sehr ähnliche Säure, die Rufimorsäure $C_7H_7O_4$.

Einige andere Gerbsäuren.

Chinagerbsäure. Die Chinagerbsäure findet sich in den Chinarinden zum Theil mit Chinin, Chinidin und Cinchonin verbunden. Sie bildet ein amorphes gelbes Pulver, schmeckt rein zusammenziehend, löst sich leicht im Wasser, Alkohol und Aether. Durch ihre Löslichkeit im Aether unterscheidet sie sich von der Kinogerbsäure. Eisenoxydulsalze werden graugrün gefällt, Brechweinstein grau. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft sehr leicht und es scheidet sich ein rother Körper, das Chinaroth ab. Die Zusammensetzung der Chinagerbsäure ist nicht bekannt. In der Rinde von *China nova* findet sich eine eigenthümliche Gerbsäure, die Chinovagerbsäure $C_7H_9O_4$, die isomer ist mit der Kaffeegerbsäure, eine durchsichtige, bernsteingelbe, spröde Masse bildet, sich im Wasser und Weingeist, nicht aber im Aether löst, mit Eisenchlorid eine

grüne, mit Ammoniak eine braune Färbung giebt, sich mit verdünnten Mineralsäuren ohne Veränderung kochen lässt, Leim- und Brechweinsteinlösung nicht fällt und sich mit Lösungen von Alkalien zusammengebracht an der Luft schnell oxydirt. Durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure spaltet sich die Chinovagerbsäure in Chinovaroth und in Zucker.

Catechugerbsäure. Die Catechugerbsäure $C_9H_8O_4$ wird aus dem Catechu, dem eingedickten Safte von *Acacia catechu*, gewonnen. Sie ist nicht krystallisirbar, hellgelb, leicht löslich im Wasser, Alkohol und Aether, schmeckt zusammenziehend, fällt Leim und giebt mit Eisenoxydsalzen einen graugrünen Niederschlag. Brechweinsteinlösung wird durch eine Lösung der Catechugerbsäure nicht gefällt.

Catechusäure. Die Catechusäure $C_{19}H_{18}O_8$ findet sich in dem Catechu neben der Catechugerbsäure; sie bildet weisse seidenglänzende Stücke, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser. Sie fällt Eisenoxydsalze grün. Bei der trockenen Destillation liefert sie Oxyphensäure (Brenzcatechin). Eine Lösung von Catechusäure in Alkali wird unter Sauerstoffaufnahme bald zersetzt und es bilden sich Japonsäure $C_6H_4O_2$ und Rubinsäure $C_6H_4O_3$. Neben der Catechusäure obiger Formel (der Deuterocatechusäure) findet sich in den verschiedenen Catechusorten noch eine zweite Catechusäure, die Tritocatechusäure von der Formel $C_9H_{10}O_4$.

Kinogerbsäure. Die Kinogerbsäure findet sich im Kino, dem erhärteten Safte von *Coccoloba uvifera*, *Pterocarpus Marsupium*, *Butea frondosa*. Man kennt nur einige Eigenschaften dieser Säure und weiss, dass sie Eisenoxydsalze grün, Brechweinsteinlösung nicht fällt.

Kaffeegerbsäure. Die Kaffeegerbsäure $C_{30}H_{18}O_{16}$ findet sich in den Kaffeebohnen und in der *Ilex paraguayensis;* sie erscheint als gummiartige Masse, die säuerlich zusammenziehend schmeckt und sich leicht im Wasser löst. In Ammoniak gelöst geht sie an der Luft in die Viridinsäure $C_7H_7O_4$ über. Bei der trockenen Destillation giebt sie Oxyphensäure.

Chinasäure $C_7H_{12}O_6$ oder $C_6H_7(OH)_4 . CO . OH$.

Chinasäure. Als Anhang zu den Gerbsäuren sei angeführt die Chinasäure, die sich in den Chinarinden in Verbindung mit Chinin und Cinchonin, ausserdem in dem inneren Theile der Tannenrinde, dann in dem Heidelbeerkraute, in vielen Gräsern u. s. w. findet. Sie krystallisirt mit einem Moleküle Wasser in triklinoëdrischen Prismen; sie schmeckt stark sauer und löst sich in Wasser und Alkohol. Man stellt sie dar, indem man die Chinarinde mit Wasser auszieht, die mit aufgelösten Alkaloïde durch Kalkmilch fällt, und die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung bis zur Syrupsdicke eindampft. Nach einiger Zeit erhält man daraus einen krystallinischen Brei, der aus chinasaurem Kalk besteht. Derselbe wird durch Schwefelsäure zerlegt und die vom Gyps getrennte Flüssigkeit zum Krystallisiren abge-

dampft. Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt geht die Chinasäure in Benzoësäure über.

Chinon. Wenn man Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so entwickeln sich dicke Dämpfe, die sich in der Vorlage zu glänzenden, goldgelben Nadeln verdichten. Diese Krystalle sind das Chinon (Chinoyl) $C_6H_4O_2$. Dieser Körper löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht aber im Alkohol und Aether. Er ist sehr flüchtig und verbreitet einen starken, zu Thränen reizenden, jodähnlichen Geruch. Leitet man durch eine wässerige Lösung von Chinon schwefligsaures Gas, so scheiden sich beim Verdunsten der Flüssigkeit farblose, regelmässige Krystalle von mit der Oxyphensäure isomerem farblosen Hydrochinon $C_6H_6O_2$ aus. Durch die Einwirkung von Eisenchlorid auf farbloses Hydrochinon erhält man das grüne Hydrochinon $C_{12}H_{10}O_4$, nächst dem essigsauren Rosanilin und dem Cyanin einer der schönsten Körper der organischen Chemie; es krystallisirt in dünnen, langen, grünmetallglänzenden Nadeln, die beim Erhitzen in farbloses Hydrochinon und Chinon zerfallen.

11. Stickstoffhaltige gepaarte Säuren.

Von den zahlreichen stickstoffhaltigen gepaarten Säuren seien angeführt die Harnsäure, die Hippursäure und die Gallensäuren.

Harnsäure $C_5H_4N_3O_3$.

Harnsäure. Vorkommen derselben. Die Harnsäure, Lithensäure, Blasensteinsäure findet sich als normaler Harnbestandtheil des Harnes der Fleisch- und Körnerfresser. Am reichlichsten ist sie in den Excrementen der Schlangen enthalten, welche fast gänzlich aus harnsaurem Ammoniak bestehen. Sie findet sich ferner in den Excrementen der Vögel und im Guano, in mehreren Schneckenarten, und als harnsaures Natrium in den Gichtknoten, so wie zuweilen in hydropischen Flüssigkeiten.

Eigenschaften der Harnsäure. Die Harnsäure krystallisirt in kleinen, zarten, farblosen, Schuppen oder Nadeln; gewöhnlich aber stellt sie ein zart anzufühlendes, weisses Pulver dar. Sie ist ohne Geruch und Geschmack, röthet feuchtes Lakmuspapier und löst sich in 1800—1900

Theilen siedendem und 14000—15000 Th. Wasser von 20⁰; im Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Von Borax-, Lithion- und Sodalösungen wird sie in grosser Menge aufgenommen, so dass diese Lösungen mit vielem Erfolge bei Harnsteinen und namentlich bei Nierensteinen angewendet werden können.

Darstellung der Harnsäure. Die Harnsäure wird am einfachsten aus Schlangenexcrementen dargestellt, indem man dieselben in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung in eine grosse Menge Wasser giesst, wobei sich die Harnsäure fast rein ausscheidet. Ausserdem erhält man sie durch Lösen der Schlangenexcremente in Kalilauge und Zersetzen der Kalilösung mittelst Salzsäure.

Constitution und Metamorphose der Harnsäure. Nach Liebig ist die Harnsäure eine Verbindung von Harnstoff mit einer eigenthümlichen Säure, der Urilsäure $C_4N_2O_2$. Bei der trockenen Destillation giebt die Harnsäure kohlensaures Ammoniak, Cyanursäure und Harnstoff. Durch Kochen mit Bleisuperoxyd wird neben Harnstoff, Kohlensäure und Oxalsäure, auch noch Allantoïn gebildet, ein Stoff, der sich auch in der Allantoïs der Kühe findet (vergl. Seite 470). Harnsäure, Kali und Kaliumeisencyanid geben ebenfalls Allantoïn, Lantanursäure $C_3H_4N_2O_3$ und Hidantoïnsäure $C_4H_8N_4O_4$, welche letztere mit dem Oxamid polymer ist. Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure entstehen eine grosse Anzahl von Körpern. Behandelt man Harnsäure mit concentrirter Salpetersäure, so erhält man das Alloxan $C_4H_4N_2O_5$, mit verdünnter Salpetersäure das Alloxantin $C_4H_5N_2O_5$. Alloxan und Aetzkali bilden Alloxansäure C_2HNO_2. Alloxan und essigsaures Bleioxyd bilden Mesoxalsäure $C_3H_2O_5$. Durch Lösen von 1 Th. Harnsäure in 8 Th. mässig concentrirter Salpetersäure erhält man die Parabansäure $C_3H_2N_2O_3$. Alloxan und Ammoniak geben Mykomelinsäure $C_8H_{10}N_8O_5$. Alloxan und schweflige Säure geben Thionursäure $C_4H_6N_3SO_5$ u. s. w.

Reagens auf Harnsäure. Wenn man Harnsäure in verdünnter Salpetersäure löst, die Lösung vorsichtig abdampft, bis sie trocken zu werden beginnt, und dann einige Tropfen Ammoniak zusetzt, so entsteht eine prächtig purpurrothe Färbung, welche für die Harnsäure charakteristisch ist. Diese rothe Färbung rührt von dem in der Flüssigkeit gelösten grünmetallglänzenden Ammoniaksalz der Purpursäure, dem sogenannten Murexid, $C_8H_5N_5O_6$, NH_3 her, das in neuerer Zeit vorübergehend in der Seiden- und Wollfärberei Anwendung fand. Harnsäure reducirt kohlensaures Silber mit grosser Leichtigkeit. Eine

sehr verdünnte Lösung von Harnsäure in kohlensaurem Natrium bewirkt auf mit Silberlösung befeuchtetem Fliesspapier einen braunen Fleck.

Kynurensäure.

Kynurensäure. Mit dem Namen Kynurensäure bezeichnet v. Liebig eine im Hundeharn sich findende Säure, die sich daraus zuweilen als feiner Niederschlag absetzt. Farblose, seidenglänzende Nadeln, welche blaues Lakmuspapier röthen, sich nicht in Alkohol und Aether lösen, beim vorsichtigen Erhitzen in Nadeln sublimiren und sich von der Harnsäure durch ihre Löslichkeit in Salzsäure unterscheiden.

Hippursäure $C_9H_9NO_3$.

Hippursäure. Vorkommen und Bildung. Die Hippursäure, Harnbenzoësäure, Benzoylamidoessigsäure macht einen nie fehlenden Bestandtheil des Harns der Grasfresser aus. Es ist bemerkenswerth, dass die Hippursäure sich in dem Thiere nur in der Ruhe erzeugt; in der Arbeit und bei nicht übermässigem Futter bildet sich Benzoësäure. Benzoë- und Zimmtsäure, so wie Bittermandelöl werden, wenn eingenommen, in dem Harn als Hippursäure ausgeschieden. Es ist nicht unmöglich, dass das Vorkommen des Cumarins (siehe Seite 453) und das der Chinasäure in vielen Gräsern mit der Hippursäurebildung in Verbindung steht. Eingenommene Chinasäure findet sich in dem Harn als Hippursäure wieder.

Eigenschaften. Die Hippursäure erscheint in blendend weissen, spiessigen Krystallen, die sich in 600 Th. kaltem, in einer geringeren Menge siedenden Wassers lösen. Sie löst sich leicht im Alkohol, fast nicht im Aether. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Bei gelindem Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, zuerst entweicht Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, das durch ein rothes, nach Tonkabohnen riechendes Oel gefärbt ist, endlich Blausäure und in der Retorte bleibt eine stickstoffhaltige Kohle zurück. Wenn man in eine Auflösung von Hippursäure in concentrirter Salpetersäure Stickstoffoxydgas

leitet, so entsteht eine stickstofffreie Säure, die Benzoglycolsäure, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_9H_8O_4$ ausgedrückt wird. Durch Sieden mit überschüssiger Kalilösung bildet sich aus der Hippursäure benzoësaures Kali und Glycocoll ($C_9H_9NO_3 + H_2O = C_7H_6O_2 + C_2H_5NO_2$). Durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocoll-Zinkoxyd kann man Hippursäure künstlich darstellen ($C_7H_5O, Cl_2 + C_2H_4ZnNO_2 = C_9H_9NO_3 + ZnCl_2$), eben so auch durch Erhitzen von Benzamid mit Chloressigsäure ($C_7H_5O . NH_2 + C_2H_3ClO_2 = C_9H_9NO_3 + HCl$).

Darstellung der Hippursäure. Man stellt die Hippursäure dar, indem man Pferdeharn bis auf $^1/_{10}$ abdampft und daraus mit Salzsäure die Hippursäure fällt. Die erhaltene rohe Hippursäure wird mit Kalkmilch gekocht, aus dem Kalksalz das Calcium durch kohlensaures Kalium entfernt, und aus dem Kaliumsalz die Hippursäure durch Salzsäure gefällt. Sie wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Gallensäuren.

Ueber Galle überhaupt. Die Galle ist die bekannte in der Gallenblase enthaltene Secretion, die braun oder grün gefärbt, fadenziehend, von eigenthümlich ekelerregendem Geruche und bittersüssem Geschmacke ist. Sie reagirt fast immer alkalisch. Die Ochsengalle, die am meisten untersucht worden ist, besteht aus Gallenschleim, Gallenfarbstoff (Cholepyrrhin), Cholesterin, Fett und den Natriumsalzen zweier Säuren, von denen die eine stickstoffhaltig, aber schwefelfrei, die Glykocholsäure oder Cholsäure, die andere dagegen schwefel- und stickstoffhaltig ist, die Taurocholsäure[1]).

[1]) Zur leichteren Uebersicht der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer Zersetzungsproducte mag folgendes Schema dienen.

Die sogenannte krystallisirte Galle besteht aus den Natronsalzen zweier Säuren, nämlich

der Glykocholsäure	und der Taurocholsäure
$C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O$	$C_{26}H_{45}NSO_7 + H_2O$
Cholsäure + Glycocoll	Cholsäure + Taurin
$C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_5NO_2$	$C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_7NSO_3$

Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5 - H_2O$ = Choloïdinsäure $C_{24}H_{38}O_4$

Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5 - 2\,H_2O$ = Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$.

Alle untersuchten Gallen zeigen die Pettenkofer'sche Gallenreaction, die darin besteht, dass, wenn die Galle mit einigen Tropfen Zuckerlösung und Schwefelsäurehydrat vermischt wird, so dass sich die Flüssigkeit stark erhitzt, dieselbe sich prächtig violett färbt.

Glykocholsäure. Die Glykocholsäure oder Cholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$ besteht aus feinen weissen Nadeln, die sich in 300 Th. kaltem und 120 Th. siedendem Wasser lösen. Die wässerige Lösung ist von bittersüssem Geschmack und röthet Lakmus. Sie löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether. Durch Behandeln mit kochendem Wasser geht sie in eine unlösliche Modification, in die Paraglykocholsäure über. Mit Alkalien und Säuren zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Glycocoll und eine stickstofffreie Säure, die Cholsäure (Cholalsäure) $C_{24}H_{40}O_5$:

$$\underbrace{C_{26}H_{43}NO_6}_{\text{Glykocholsäure.}} + H_2O = \underbrace{C_{24}H_{40}O_5}_{\text{Cholsäure.}} + \underbrace{C_2H_5NO_2}_{\text{Glycocoll.}}$$

Die Cholsäure. Die Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ krystallirt in Tetraëdern oder Octaëdern, ist farblos, löst sich schwer in kaltem oder siedendem Wasser, leicht im Alkohol und Aether; die Lösung röthet Lakmus. Durch Säuren wird die Cholsäure sogleich zersetzt und giebt, je nachdem die Einwirkung der Säure längere oder kürzere Zeit dauert, Choloïdinsäure $C_{24}H_{38}O_4$ oder Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$; die Choloïdinsäure entsteht aus der Cholsäure durch Ausscheidung von einem Molekül Wasser; sie bildet eine harzige, amorphe Masse, die unlöslich im Wasser, leicht löslich im Alkohol ist; die alkoholische Lösung röthet Lakmus; sie schmilzt bei 150° und wandelt sich bei 295° in Dyslysin um.

Man erhält die Glykocholsäure, indem man frische Galle mit Bleizuckerlösung fällt, die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit kochendem Alkohol behandelt, abermals filtrirt und durch das Filtrirte Schwefelwasserstoffgas leitet. Nach 12—24 Stunden ist die Flüssigkeit zu einer Masse sternförmiger Nadeln von Glykocholsäure erstarrt. Die Taurocholsäure (Choleïnsäure) $C_{26}H_{45}NSO_7$ zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Cholsäure und Taurin $C_2H_7NSO_3$, die Taurocholsäure ist bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden. Sie ist in dem Niederschlage enthalten, der durch Bleiessig in frischer Galle entsteht, nachdem die Glykocholsäure vorher durch Bleizuckerlösung entfernt worden ist; sie scheint nicht krystallisirbar

zu sein, löst sich leichter im Wasser als die Glykocholsäure, ist eine stärkere Säure als diese und löst Fette, fette Säuren, Cholesterin in grossen Mengen auf.

Dyslysin. Das Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$ erscheint als eine harzartige, braun gefärbte Masse, die sich nicht in kaltem Wasser und Alkohol, etwas in heissem Alkohol, leicht in heissem Aether löst. Beim Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung geht es über in Choloïdinsäure. Ueber Taurin und Glycocoll siehe weiter unten.

Gallen anderer Thiere. In Bezug auf die Gallen anderer Thiere hat sich ergeben, dass dieselben im Allgemeinen eine der Ochsengalle ähnliche Constitution besitzen; nur die Schweinegalle macht hiervon eine Ausnahme. Strecker und Gundelach fanden, dass der Hauptbestandtheil derselben das Natronsalz einer eigenthümlichen, stickstoffhaltigen Säure sei, welche sie Hyocholsäure $C_{27}H_{43}NO_5$ nannten. Die Hyocholsäure bildet eine weisse, harzähnliche Masse, die in heissem Wasser schmilzt und sich in Faden ziehen lässt; sie ist unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie in Glycocoll und in eine von der Cholsäure verschiedene Säure. Nach Strecker ist die Verschiedenheit der Gallen bei verschiedenen Thierklassen in dem verschiedenen Verhältnisse von Taurocholsäure und Hyocholsäure begründet.

Anhang zu den Säuren.

Die Bestandtheile der Flechten.

Bestandtheile der Flechten. In verschiedenen Flechtenarten, wie in *Usnea florida, U. hirta, U. plicata, U. barbata, Ramalina calicaris, Evernia Prunastri, Roccella tinctoria, Lecanora Parella, Variolaria dealbata* etc. sind eine Reihe von Bestandtheilen enthalten, die in Bezug auf ihre Zusammensetzung und ihre Zersetzungsproducte in einem innigen Zusammenhange stehen:

a) Alpha-Orsellsäure $C_{16}H_{14}O_7$ bildet weisse Nadeln und wird durch Chlorkalk und Ammoniak blutroth gefärbt. Als Zersetzungsproducte liefert sie Lecanorsäure (Orsellinsäure) $C_8H_8O_4$, aus welcher durch Austreten von 1 Molekül Kohlensäure Orcin $C_7H_8O_2$ (vergl. S. 482) entsteht.

b) Beta-Orsellsäure $C_{17}H_{16}O_7$ spaltet sich in Lecanorsäure und Roccellinin $C_9H_{10}O_4$.

c) Gyrophorsäure $C_{18}H_{18}O_7$ findet sich in *Gyrophora pustulata* und *Lecanora tartarea;* farblose, geruch- und geschmacklose Krystalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether sind und beim Kochen mit Alkalien in Orcin und Kohlensäure zerfallen.

d) Erythrinsäure $C_{28}H_{30}O_{14}$ findet sich in der *Roccella Montagnei;* weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, aus welchen durch Kochen mit Kalk oder Baryt Erythropikrin oder Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7$ entsteht. Durch Kochen mit überschüssigem Baryt erhält man das Erythroglucin (Erythromannit), welches mit dem Phycit (vergl. S. 433) identisch ist; ausserdem bildet sich Orcin.

e) Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ (mit der Beta-Orsellsäure isomer) findet sich in *Evernia prunastri;* farblose Krystalle, die beim Kochen in Lecanorsäure und Everninsäure $C_9H_{10}O_4$ zerfallen.

f) Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$ findet sich in den Usneaarten, so wie in den Arten *Evernia, Parmelia, Cladonia.* Schwefelgelbe Krystalle, die bei der trockenen Destillation so wie durch Kochen mit Basen Beta-Orcin $C_8H_{10}O_2$ liefern.

g) Chrysophansäure $C_{14}H_8O_4$ findet sich in der Parmelia und in der Rhabarberwurzel; goldgelbe, sternförmig gruppirte Nadeln, die Metallglanz besitzen, zum Theil unzersetzt sublimirt werden können und sich zur Erythrinsäure verhalten wie die Angelicasäure zur Valeriansäure. Mit Zinkstaub erhitzt, liefert sie Anthracen.

IV. Die organischen Basen.

Organische Basen.

Mit dem Namen organische Basen bezeichnet man eine Klasse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, welche den organischen Säuren auf dieselbe Weise gegenüberstehen, wie die Basen der unorganischen Natur. Sie werden theils künstlich dargestellt, theils finden sie sich im Pflanzenreiche hauptsächlich in solchen Familien, welche auf den thierischen Organismus heftig einwirken. Sie sind in den Pflanzen fertig gebildet enthalten und finden sich darin in Form saurer Salze. Sie entsprechen in ihren Eigenschaften den unorganischen Basen, namentlich den Alkalien, daher auch ihr Name Alkaloïde. Sie sind theils fest und krystallisirbar, einige, wie das Emetin und Veratrin, kennt man nur im amorphen Zustande, theils flüssig, wie das Coniin und Nicotin und die sogenannten Ammoniakbasen (Methylamin u. s. w.). Ebenso wie die unorganischen Basen, reagiren die Lösungen der Alkaloïde alkalisch und bläuen geröthetes Lakmuspapier. Mit Säuren bilden sie Salze, welche durch Elektrolyse in Base und Säure zersetzt werden. Im Allgemeinen sind die Alkaloïde im Wasser wenig löslich, leicht löslich aber im

Alkohol und Aether. Einige Alkaloïde lösen sich in Aether nicht, man benutzt häufig diesen Umstand, um zwei gemeinschaftlich in einer Pflanze vorkommende Alkaloïde zu trennen (Chinin und Cinchonin).

Sättigungscapacität der organischen Basen.

Die organischen Basen bestehen sämmtlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die nicht flüchtigen ausserdem auch noch aus Sauerstoff. Die Sättigungscapacität einer organischen Base richtet sich nach der Menge des Stickstoffs, der in dem Alkaloïd in Form von Ammoniak angenommen werden kann. Wenn sich ein Alkaloïd mit einer Sauerstoffsäure verbindet, so wird stets Wasser aufgenommen. Bei der Verbindung mit Wasserstoffsäure wird nicht wie bei der Verbindung mit einem Metalloxyd unter Wasserabscheidung eine Chorverbindung gebildet, sondern es bilden sich chlorwasserstoffsaure Basen.

Ueber die Constitution und allgemeinen Charaktere der organischen Basen.

Die organischen Basen lassen sich nicht als die Oxyde eines Radikals betrachten. Gegen eine solche Ansicht spricht die Sättigungscapacität, die Nichtzerlegbarkeit eines Alkaloïds vermittelst der galvanischen Säule und endlich das Nichtvorhandensein von Sauerstoff in einer grossen Anzahl von organischen Basen. Man betrachtete die Alkaloïde als gepaarte Verbindungen, bestehend aus Ammoniak und einem sogenannten Paarling, die zu dem Ammoniak in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie z. B. die Benzoëschwefelsäure zur Schwefelsäure; eben so wie die genannte Säure sauer bleibt, obgleich ein anderer Körper hinzugetreten ist, behalten auch die Alkaloïde die alkalische Eigenschaft bei, ungeachtet letzteres mit einem anderen Körper verbunden ist. Liebig sprach zuerst aus, dass die organischen Basen Amidverbindungen seien. Die Erweiterungen der Ideen Liebig's, wie sie durch den Fortschritt der Wissenschaft geboten wurden, zeigten, dass die Amidverbindungen, als welche Liebig alle organischen Basen betrachtete, nur noch ein besonderer Fall der Umwandelung seien, welche das Ammoniak erleiden könne.

Die im Folgenden geschilderte Theorie, zu welcher A. W. Hofmann in Folge einer Reihe von Untersuchungen über die Constitution der organischen Basen gelangte, bezieht sich zunächst nur auf künstlich dargestellte, flüchtige Basen. Aber es ist schon jetzt im hohen Grade wahrscheinlich, dass dieselbe auch auf alle natürlichen Alkaloïde angewendet werden kann. Indem der Wasserstoff

des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ ganz oder nur zum Theil durch ein-, zwei- oder dreiatomige Radikale ersetzt ist, entstehen die Aminbasen, abgeleitet vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, die Diamine, vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ abgeleitet und die vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ stammenden Triamine.

Was die Aminbasen oder die Amine betrifft, so ist darüber Folgendes zu sagen:

Die Ammoniaksalze — im Sinne der Ammoniumtheorie betrachtet — lassen sich durch die allgemeine Formel:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}NA$$

ausdrücken, worin A Chlor u. s. w. bedeutet. In diesen Verbindungen lässt sich nun der Wasserstoff Atom für Atom durch Atomencomplexe (Moleküle) vertreten, ohne dass die Fundamentaleigenschaften des Ammoniums — als Prototypen — aufgehoben werden. Je nachdem die Vertretung sich auf ein, zwei, drei oder vier Atome Wasserstoff erstreckt, lassen sich vier verschiedene Gruppen unterscheiden, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden können:

$$\left.\begin{matrix}V\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}NA \quad \left.\begin{matrix}V\\X\\H\\H\end{matrix}\right\}NA \quad \left.\begin{matrix}V\\X\\Y\\H\end{matrix}\right\}NA \quad \left.\begin{matrix}V\\X\\Y\\Z\end{matrix}\right\}NA$$

Die drei ersten Gruppen ahmen das Verhalten der Ammoniaksalze in jeder Beziehung nach, durch unorganische Basen lassen sich aus ihnen wasserfreie Basen ausscheiden, welche dem Ammoniak entsprechen. Diese Basen können je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome als Amidbasen (primäre Amine), Imidbasen (secundäre Amine) und Nitrilbasen (tertiäre Amine) bezeichnet werden:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}V\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amidbasen.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}V\\X\\Y\end{matrix}\right\}N}_{\text{Imidbasen.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}V\\X\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrilbasen.}}$$

Alle Glieder dieser Reihen sind wahre Ammoniaksalze, sämmtlich *flüchtig* und besitzen einen Geruch, der mehr oder weniger an den des Ammoniaks erinnert. Die dem Ammoniumoxyd entsprechenden Basen (die Ammoniumbasen) sind geruchlos und *nicht flüchtig*; bei höherer Temperatur verwandeln sie sich in Nitrilbasen, während ein Oxyd des vierten Atomencomplexes als solches oder seinen Zersetzungsproducten nach ausgeschieden wird:

$$\left.\begin{matrix}V\\X\\Y\\Z\end{matrix}\right\}NO \text{ zersetzt sich in } \left.\begin{matrix}V\\X\\Y\end{matrix}\right\}N \text{ und in } ZO$$

Die *Diamine*, vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ abgeleitet, in welchem der Wasserstoff ganz oder theilweise durch zweiatomige Radikale ersetzt ist, lassen sich ebenfalls unterscheiden als primäre, secundäre und tertiäre Diamine:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}V\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Primäre Diamine.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}V\\X_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Secundäre Diamine.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}V\\X\\Y\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Tertiäre Diamine.}}$$

In den *Triaminen* endlich (abgeleitet von dem Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$) ist der Wasserstoff durch dreiatomige Radikale ersetzt.

Die allgemeinen Charaktere der Alkaloïde, welche zu gleicher Zeit dazu beitragen können, die Gegenwart eines Alkaloïds nachzuweisen, sind folgende: Gerbsäure fällt die Alkaloïde aus ihren Lösungen als unlösliche, doppelt gerbsaure Alkaloïde. Quecksilberchlorid giebt mit den salzsauren Alkaloïden eine weisse, unlösliche Verbindung beider. Platinchlorid krystallinische schwerlösliche, dem Platinsalmiak analog zusammengesetzte Verbindungen. Eine Ver-

bindung von Jodkalium mit Jodquecksilber erzeugt in den Lösungen der Alkaloïde gelblichweisse, pulverförmige Niederschläge, die aus Quecksilberjodid und jodwasserstoffsaurem Alkaloïd bestehen, diese Reaction ist unter allen die empfindlichste. Ausserdem dienen eine Lösung von Jod in Jodkalium, ätzende und kohlensaure Alkalien, Jodsäure und Schwefelcyankalium zum Erkennen der Alkaloïde. Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure geben mit den Alkaloïden und deren Salzen gelbe flockige und pulverige Niederschläge.

Ueber die Bildung der organischen Basen.

Obgleich oben angegeben wurde, dass die organischen Basen hauptsächlich und fertig gebildet im Pflanzenreiche vorkommen, giebt es doch auch deren, die aus organischen Substanzen durch die Einwirkung chemischer Agentien erst entstehen. Die frühere Benennung Pflanzenbase für Alkaloïd ist daher nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft nicht mehr gerechtfertigt. Von den künstlich dargestellten organischen Basen seien angeführt Anilin, Rosanilin, Chinolin, Petinin, Picolin und die Ammoniakbasen: Methylamin, Aethylamin, Propylamin und Amylamin, welche theils bei der trockenen Destillation, theils durch Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakverbindungen auf gewisse Körper, theils durch Reduction von Nitroverbindungen erzeugt werden; das Furfurin aus dem Furfurol, einem durch Destillation von Kleie mit Schwefelsäure entstandenen Oele, das Thiosinamin aus dem Senföl; das Thialdin durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak; den Harnstoff durch Umsetzung des cyansauren Ammoniaks etc. Die Anzahl der künstlich dargestellten organischen Basen wächst mit jedem Tage und es ist zu erwarten, dass auch mit der Zeit diejenigen dargestellt werden, welche die Natur hervorbringt.

Eintheilung der organischen Basen.

Man kann die organischen Basen unterscheiden als flüchtige und nichtflüchtige Basen. Die flüchtigen organischen Basen sind sauerstofffrei, die nicht flüchtigen sauerstoffhaltig. Von den überaus zahlreichen Basen seien im Folgenden einige der wichtigeren angeführt:

A. Flüchtige organische Basen.

Die wichtigeren der hierher gehörigen Basen sind folgende:

Methylamin	$C\,H_5\,N$
Aethylamin	$C_2H_7\,N$
Propylamin	$C_3H_9\,N$
Petinin	$C_4H_{11}N$
Butylamin	$C_4H_{11}N$
Amylamin	$C_5H_{13}N$

Pyridin	$C_5\,H_5\,N$	?
Picolin	$C_6\,H_7\,N$	Anilin
Lutidin	$C_7\,H_9\,N$	Toluidin
Collidin	$C_8\,H_{11}N$	Xylidin
Parvolin	$C_9\,H_{13}N$	Cumidin
?	$C_{10}H_{15}N$	Cymidin

Chinolin	$C_9\,H_7\,N$	Coniin	$C_8\,H_{15}N$
Lepidin	$C_{10}H_9\,N$	Nicotin	$C_{10}H_{14}N_2$
Kryptidin	$C_{22}H_{11}N$		

Thialdin	$C_6H_{13}NS_2$
Selenaldin	$C_6H_{13}NSe_2$
Thiosinamin	$C_4H_8N_2S$

Anisidin C_7H_8NO.

Methylamin CH_5N.

Methylamin. Das Methylamin wird stets künstlich dargestellt; es ist ein coërcibles Gas, das sich bei 0° zu einer beweglichen Flüssigkeit condensirt, stark ammoniakalisch riecht und unter allen bekannten Gasen das im Wasser löslichste ist (1 Volumen Wasser löst bei 12° C. 1150 Volumen), sich durchaus wie Ammoniak verhält, sich aber von letzterem dadurch unterscheidet, dass es ange-

zündet werden kann und mit gelber Flamme brennt. Kadmium-, Nickel- und Kobaltsalze werden durch Methylamin gefällt, aber nicht wieder gelöst. Mit Kalium zerfällt es in Cyankalium und Wasserstoffgas: $2(CH_5N) + K_2 = 2(CNK) + 5H_2$.

Das Methylamin entsteht 1) durch die Einwirkung von Kalilauge auf cyansaures Methyl.

$$(C_2H_3NO + KOH + H_2O = K_2CO_3 + CH_5N)$$

2) durch die Einwirkung von Kalilauge auf cyanursaures Methyl; 3) durch die Einwirkung von Kalilauge auf Methylharnstoff

$$(C_2H_6N_2O + KOH + H_2O = K_2CO_3 = NH_3 + CH_5N)$$

4) durch die Einwirkung von Ammoniak auf Brommethyl ($NH_3 + CH_3Br = CH_5N + BrH$); 5) durch die Einwirkung von Kali und Chlor auf Caffeïn und Theobromin; 6) durch Erhitzen von Morphin, Kreatinin und Sarkosin mit Kalihydrat. Das Methylamin kommt auch im Steinkohlentheeröl vor. — Man erhält das Methylamin, indem man trocknes salzsaures Methylamin mit Aetzkalk erhitzt. Durch Einwirkung von Methylamin auf Oxaläther entsteht das Methyloxamid C_2H_4NO.

Aethylamin C_2H_7N.

Aethylamin. Das Aethylamin ist eine mit dem Methylamin homologe Base, die als leichte sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,69 spec. Gewicht erscheint, bei $+ 18^0$ siedet, stark nach Ammoniak riecht, sich entzünden lässt und mit bläulicher Flamme brennt. Auf der Haut erzeugt es Blasen. Von dem Ammoniak unterscheidet es sich wesentlich dadurch, dass es zwar Thonerde aus Lösungen fällt, im Ueberschusse zugesetzt dieselbe aber wieder löst.

Das Aethylamin entsteht wie das Methylamin durch die Einwirkung von Kali auf cyansaures und cyanursaures Aethyl, auf Aethylharnstoff ($C_3H_8N_2O$), durch die Einwirkung von Ammoniak auf Brom- und Jodäthyl durch die Einwirkung von Ammoniak auf schwefelsaures Aethyloxyd, von Kali auf Aethaminschwefelsäure, von Kalk auf saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Cyanmethyl und als Zersetzungsprodukt des Caffeïns.

Wenn man Aethylamin mit Jod oder Bromäthyl behandelt, so erhält man die secundäre Aminbase, das Biäthylamin $C_4H_{11}N$, d. i. Ammoniak, in welchem 2 Atome H durch 2 Molek. Aethyl =

C_2H_5 ersetzt worden sind, also $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Behandelt man Biäthylamin von Neuem mit Jod oder Bromäthyl, so erhält man die tertiäre Aminbase, das Triäthylamin $C_6H_{15}N$, d. i. Ammoniak, in welchem aller H durch C_2H_5 ersetzt worden ist, also $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$. Durch weitere Behandlung dieses Körpers mit Jodäthyl erhält man Teträthylammonjodid $C_8H_{20}NJ$, d. h. Jodammonium, in welchem aller H durch C_3H_5 ersetzt worden ist: $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} NJ$.

Digerirt man die Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab und es entsteht die Lösung von Teträthylammonoxydhydrat, welches die als ein organisches Metall zu betrachtende Moleculargruppe, aus 4 Molek. Aethyl und 1 Atom Stickstoff bestehend, enthält. Die Lösung reagirt stark alkalisch, schmeckt so bitter wie Chinin und so scharf wie kaustische Alkalien, zerstört die Epidermis und verseift Fette wie Kali- und Natronlauge. Ihr Verhalten gegen Metalloxyde stimmt mit dem der fixen Alkalien vollkommen überein, mit Ausnahme des Chromoxydes, das darin unlöslich ist. Beim Erhitzen der trockenen Base zerfällt sie in Triäthylamin und ölbildendes Gas.

Propylamin C_3H_9N.

Propylamin. Das Propylamin ist eine noch wenig untersuchte Base, die sich bildet, wenn man Cyanäthyl mit Zink und Salzsäure behandelt. Die Ursache des eigenthümlichen Geruchs von *Chenopodium Vulvaria*, der auch wahrzunehmen ist, wenn man Codeïn, Narcotin, Ergotin oder Heringslake mit Kali behandelt, rührt nicht von Propylamin, wie man früher annahm, sondern von dem mit dem Propylamin isomeren Trimethylamin her: $C_3H_9N = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$.

Petinin $C_4H_{11}N$.

Petinin

Das Petinin ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit von stechendem, ammoniakalischem, aber von diesem doch deutlich unterschiedenem Geruch, der in verdünntem Zustande dem fauler Aepfel ähnlich ist. Es siedet bei 79,5°. Das Petinin wird bei der trockenen Destillation thierischer Substanzen erhalten.

Butylamin (Tetrylamin) $C_4H_{11}N$.

Butylamin.

Das Butylamin bildet sich bei der Destillation von cyansaurem Butyl mit Kalilauge. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 69—70° siedet, stark nach Ammoniak und nebenbei etwas aromatisch riecht, entzündlich ist und mit leuchtender Flamme brennt und sich im Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst. Es ist Ammoniak, in welchem 1 Atom H durch 1 Mol. Butyl (Tetryl), das Radikal des Butylalkohols, ersetzt worden ist.

Amylamin $C_5H_{13}N$.

Amylamin.

Das Amylamin ist flüssig, von brennendem, bitterem Geschmacke und stark ammoniakalischem Geruche. Sein spec. Gewicht ist bei 18° = 0,75; es siedet bei 95° und verbrennt mit leuchtender, an den Rändern blasser Flamme. Durch die Einwirkung von Bromamyl auf Amylamin entstehen die beiden neuen Basen: Diamylamin $C_{10}H_{23}N$ und Triamylamin $C_{15}H_{33}N$. Es entsteht auf ähnliche Weise wie das Methylamin aus cyan- und cyanursaurem Amyl. Auch bildet es sich als Produkt der trockenen Destillation des Leucins. Man betrachtet das Amylamin als Ammoniak, in welchem 1 Atom H durch 1 Mol. Amyl ersetzt worden ist. — Mit dem Amylamin ist isomer das Caespitin, welches sich neben anderen Basen unter den Produkten der trockenen Destillation des Torfes findet.

Pyridin C_5H_5N.

Pyridin.

Das Pyridin ist eine dem Picolin sehr ähnliche Base, die bei der Destillation thierischer Substanzen, so wie beim

Erhitzen von Nicotin mit Aetzkalk bildet. Sie ist flüssig, von stechendem Geruch und siedet bei 120°; sie löst sich in Wasser und fetten und ätherischen Oelen.

Anilin C_6H_7N oder $C_6H_5 . NH_2$.

Anilin. Das Anilin (Amidobenzol, Phenylamin, Krystallin, Kyanol, Benzidam), findet sich unter den Destillationsprodukten des Indigs und der Steinkohlen, entsteht durch die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Indig und Isatin, bei der Einwirkung von Schwefelammon oder essigsaurem Eisenoxydul auf Nitrobenzol, von Ammoniak auf Carbolsäure, beim Leiten von Nitrotoluol über glühende Kohlen u. s. w. Die Mehrzahl der Bildungsweisen des Anilins lässt sich in Formeln ausdrücken:

1) $\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_2}_{\text{Indig.}} + 8\,KOH + 2\,H_2O = \underbrace{2\,C_6H_7N}_{\text{Anilin;}} + 4\,K_2CO_3 + 4\,H_2$

2) $\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin}} + 8\,KOH = \underbrace{2\,C_6H_7N}_{\text{Anilin;}} + 4\,K_2CO_3 + 4\,H$

3) $\underbrace{C_6H_5(NO_2)}_{\text{Nitrobenzol}} + 3\,H_2S = \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin;}} + 2\,H_2O + 3\,S$

4) $\underbrace{C_7H_7(NO_2)}_{\text{Nitrotoluol}} + H_2O = \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin;}} + \left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

5) $\underbrace{C_6H_6O}_{\text{Carbolsäure.}} + NH_3 = \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin.}} + H_2O.$

Es erscheint als farblose, wasserhelle Flüssigkeit von weinartigem Geruche und aromatisch brennendem Geschmacke, welche bei 182° siedet, bei 20° noch nicht erstarrt und ein spec. Gewicht von 1,018 bis 1,020 hat. Es löst sich in jedem Verhältnisse in Alkohol, Aether, Fetten und ätherischen Oelen, aber nur in 31 Theilen Wasser von 12,5°. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Es coagulirt Eiweiss. Das im Handel vorkommende Anilin, aus Nitrobenzol, Eisenfeile und Essigsäure dargestellt, ist stets ein Gemenge von Anilin mit Toluidin. Wird dieses Gemenge mit oxydirenden Agentien (mit

verdünnter Chlorkalklösung, mit Mangan- oder Bleisuperoxyd, mit übermangansaurem Kalium, mit Ferridcyankalium u. s. w.) behandelt, so bildet sich eine neue Base, das Anilinviolett (Mauve, Indisin, Violin, Tyralin) $C_{27}H_{24}N_4$. Beim Behandeln von käuflichem Anilin mit oxydirenden Körpern wie mit Kohlensuperchlorid, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Arsensäure u. dgl. bildet sich die Base Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$, die unter den Namen Fuchsin, Anilinroth, Magenta, Solferino in der Färberei die ausgedehnteste Anwendung findet. Sie entsteht aus einem Gemenge von Anilin und Toluidin auf folgende Weise:

$$\underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{2\,C_7H_9N}_{\text{Toluidin.}} + 3\,O = \underbrace{C_{20}H_{19}N_3}_{\text{Rosanilin.}} + 3\,H_2O$$

Durch den Eintritt von Alkoholradikalen (Methyl, Aethyl, Phenyl) bilden sich aus dem Rosanilin violette Farben, die um so mehr blau sind, je mehr der Wasserstoff ersetzt ist. So bildet sich beim Behandeln von Rosanilin mit Jodäthyl Hofmann's Violett. Erhitzt man ein Rosanilinsalz mit überschüssigem Anilin, so bildet sich Anilinblau, welches Triphenyl-Rosanilin ($C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$) ist. Neben dem Hofmann'schen Violett bildet sich noch ein grüner Farbstoff, das Jodgrün, dessen Base von der Zusammensetzung $C_{25}H_{33}N_3O_2$ noch wenig untersucht ist. Alle diese Farben, zu denen sich noch ein Anilingrün, ein Anilinschwarz und ein Anilingelb gesellt, fasst man unter dem Namen Anilinfarben zusammen, deren genaue Beschreibung in das Gebiet der technischen Chemie gehört.

Das Anilin ist durch seine Verbindungen und durch seine Zersetzungsprodukte einer der wichtigsten und interessantesten Körper der organischen Chemie geworden. In den Salzen verhält sich das Anilin dem Ammoniak in den Ammoniaksalzen durchaus ähnlich und es können aus den Anilinsalzen Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss, wie im Wasser austreten, wodurch Verbindungen erzeugt werden, welche dem Amid- und Imidverbindungen analog sind. Erstere nennt man Anilide, letztere Anile. Ebenso entstehen durch Verbindungen der Anilide mit den Säuren Verbindungen, welche den Aminsäuren entsprechen. So bildet sich z. B. aus dem oxalsauren Anilin beim Erhitzen Oxanilid C_7H_6NO (dem Oxamid entsprechend).

Aus dem zweifach-oxalsauren Anilin entsteht durch Austreten von zwei Molekülen Wasser die Oxanilidsäure $C_8H_7NO_3$ (der Oxaminsäure entsprechend).

Was die Constitution der Anilide anbelangt, so nimmt man an, dass das Anilin eine Amidbase, oder besser ein Ammoniak ist, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein Molekül des Radikals Phenyl C_6H_5 ersetzt worden ist. Das Anilin ist demnach Phenylamin $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = C_6H_7N$ oder auch nach neueren Anschauungen Benzol C_6H_6, in welchem 1 Atom H durch 1 Molekül Amid ersetzt ist, folglich Amidobenzol $C_6H_5 \, . \, NH_2$. Diese Zusammensetzung erklärt auch vollkommen, warum sich aus den Anilinsalzen den Amiden und Imiden entsprechende Körper, aber keine Nitrile bilden. — Das Anilin bildet in Verbindungen mit Cyan das Cyanilin $C_7H_7N_2$; dadurch, dass man ein oder zwei Moleküle Wasserstoff ersetzt durch Chlor, Brom, Jod, Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w., erhält man eine fast unabsehbare Reihe von organischen Basen, die besonders von A. W. Hoffmann dargestellt und untersucht worden sind. Lässt man z. B. Bromäthyl auf Anilin einwirken, so bildet sich das bromwasserstoffsaure Salz einer neuen Base: Aethylanilin:

$$C_6H_7N + C_2H_5Br = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N, Br. H;$$

durch neue Einwirkung von Bromäthyl auf die vorstehende Base erhält man Diäthylanilin:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Durch die Einwirkung von Brommethyl, Bromäthyl und Bromamyl entstehen die Basen:

$$\text{Amyläthylanilin} \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N, \quad \text{Methyläthylanilin} \left.\begin{matrix} C\,H_3 \\ C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Sowie sich aus dem cyansaurem Ammoniak durch Andersgruppirung der Moleküle Harnstoff bildet, ebenso entsteht aus dem cyansauren Anilin Anilinharnstoff $C_7H_8N_2O$.

Picolin C_6H_7N.

Picolin. Das Picolin ist eine mit dem Anilin isomere Base, welche eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von starkem, durch-

dringendem, etwas ranzigem Geruche und scharfem, brennendem Geschmacke bildet. Sie siedet bei 130° und hat ein spec. Gewicht von 0,955. Durch Chlorkalk lässt sich das Picolin von dem Anilin und Chinolin unterscheiden. Das Picolin findet sich im Produkte der trockenen Destillation der Knochen, der Steinkohle und des Piperins. Mit Jodäthyl zusammengebracht, bildet es eine Ammonbase; es ist mithin eine Nitrilbase.

Toluidin oder Tolylamin C_7H_9N.

Toluidin. Das Toluidin (Amidotoluol) findet sich neben Anilin im Steinkohlentheer und entsteht durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Eisenfeile und Essigsäure etc. auf Nitrotoluol:

$$\underbrace{C_7H_7(NO_2)}_{\text{Nitrotoluol}} + 3H_2S = \underbrace{C_7H_9N}_{\text{Toluidin}} + 3S + 2H_2O.$$

so wie beim Behandeln des bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl sich bildenden stickstoffhaltigen Harzes mit Kali, es krystallisirt in grossen cholesterinähnlichen Blättern, die unangenehm weinähnlich riechen, brennend schmecken, bei 45° schmelzen und bei 198° sieden; sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Weingeist und Aether. Wenn man die weingeistige Lösung mit Cyangas behandelt, so erhält man Cyantoluidin C_8H_9N, dem Cyananilin entsprechend. Das Toluidin ist isomer mit dem Methylanilin und mit dem Lutidin. Im Gemisch mit Anilin bildet das Toluidin den Ausgangspunkt zur Herstellung der Theer- oder sogenannten Anilinfarben.

Lutidin C_7H_9N.

Lutidin. Das Lutidin entsteht neben dem Pyridin und Picolin bei der trockenen Destillation thierischer Substanzen; es ist flüssig, im Wasser wenig löslich und zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dass es sich sogleich aus der Lösung in Gestalt einer Oelschicht abscheidet, wenn man dieselbe gelind erwärmt; beim Sinken der Temperatur löst es sich wieder auf. Der Geruch ist weniger stechend und mehr aromatisch. Es hat eine ölige Beschaffenheit und vereinigt sich mit den Säuren zu Salzen, welche in hohem Grade löslich sind. Sein Siedepunkt liegt bei 154°.

Xylidin $C_8H_{11}N$.

Xylidin. Das Xylidin (Amidoxylol) wird ähnlich dem Toluidin durch Behandeln des Nitroxylols mit Schwefelwasserstoff erhalten:

$$\underbrace{C_8H_9(NO_2)}_{\text{Nitroxylol.}} + 3H_2S = \underbrace{C_8H_{11}N}_{\text{Xylidin.}} + 3S + 2H_2O.$$

Eine ölige Flüssigkeit, die schnell aus der Luft Sauerstoff absorbirt, dabei eine violettrothe Farbe annimmt und sich verharzt. Es siedet bei 213—214°. Das Nitroxylol entsteht beim Behandeln von Xylol C_8H_{10}, einem aus dem Steinkohlentheeröl und aus dem rohen Holzgeist isolirten, bei 139° siedenden Kohlenwasserstoff; mit Salpetersäure. Mit Anilin gemischt und dann mit Arsensäure oxydirt, bildet das Xylidin das Xylidinroth.

Collidin $C_8H_{11}N$.

Collidin. Diese mit dem Xylidin isomere Base findet sich neben dem Lutidin, Picolin und Parvolin ($C_9H_{13}N$) im Knochenöle. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Aldehyd-Ammoniak mit Alkohol ($2C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{11}N + 2H_2O$). Farbloses durchsichtiges Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, siedet bei 179—180°.

Cumidin $C_9H_{13}N$.

Cumidin. Das Cumidin entsteht durch Behandeln des Nitrocumols mit Schwefelwasserstoff:

$$\underbrace{C_9H_{11}(NO_2)}_{\text{Nitrocumol.}} + 3H_2S = \underbrace{C_9H_{13}N}_{\text{Cumidin.}} + 3S + 2H_2O.$$

Eine blassgelbe, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die unter 0° krystallinisch erstarrt und schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, bei 225° siedet. Wenn man eine weingeistige Lösung von Cumidin mit Cyan sättigt, so setzen sich lange Nadeln von Cyancumidin $C_{10}H_{13}N_2$ ab. Das Cumol C_9H_{12} aus dem Römisch-Kümmelöl ist wahrscheinlich Isopropylbenzol.

Cymidin $C_{10}H_{15}N$.

Cymidin. Das Cymidin, eine noch unvollständig untersuchte Base, entsteht durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrocymol $C_{10}H_{13}(NO_2)$. Das Nitrocymol bildet sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den sauerstofffreien Theil des Kümmelöls, auf das Cymol oder Methyl-Isopropylbenzol $C_{10}H_{19}$ oder $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right.$.

Chinolin C_9H_7N.

Chinolin. Das Chinolin ist ein farbloses Oel von bittermandelölähnlichem Geruche und brennend bitterem Geschmacke; es siedet bei 220° und hat ein spec. Gewicht von 1,081. In Wasser ist es nur wenig löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Alkohol, Aether und Oel ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Eiweiss wird durch Chinolin nicht coagulirt. Charakteristisch ist für diese Base, dass sie mit Chromsäure einen gelben Niederschlag giebt. Beim Behandeln mit Jodmethyl verwandelt sich das Chinolin in eine schöne Krystallmasse, die ein Jodid enthält, das mit dem jodwasserstoffsauren Chinin viele Aehnlichkeit hat.

Man erhält es als Destillationsproduct des Chinins, Cinchonins, Thialdins und Strychnins mit Kaliumhydroxyd. (Die in dem Steinkohlentheer sich findende isomere Base das Leucolin C_9H_7N siedet bei 240° und bildet kein Cyanin). Das Chinolin ist gewöhnlich mit zwei minder flüchtigen Basen, dem Lepidin $C_{10}H_9N$, welches bei 260° siedet, und dem bei 270° siedenden Kryptidin $C_{11}H_{11}N$, gemischt. Aus dem Lepidin wird das Cyanin $C_{30}H_{39}N_2J$, eine zum Blaufärben angewendete Base auf folgende Weise dargestellt: Man vereinigt zunächst Lepidin mit Jodamyl zu der Ammonbase Jodamyllepidylammon ($C_{10}H_9N + C_5H_{11}J = C_{15}H_{20}NJ$) und behandelt dann das letztere mit Kalilauge

$$(2\,C_{15}H_{20}NJ + KOH = C_{30}H_{39}N_2J + KJ + H_2O),$$

wobei sich die neue Base ausscheidet.

Coniin $C_8H_{15}N$.

Coniin. Das Coniin ist eine von den wenigen in der Natur vorkommenden flüchtigen Basen; sie findet sich im Schierling

(*Conium maculatum*) und bildet eine farblose ölartige Flüssigkeit, von durchdringendem, dem Katzenharn ähnlichen Geruche, die bei 163—164° siedet und ein spec. Gewicht von 0,89 hat. Mit oxydirenden Mitteln, wie mit Salpetersäure, Chromsäure u. s. w. zusammengebracht, bildet das Coniin Buttersäure.

Man erhält das Coniin aus dem Schierlingsamen durch Destillation desselben mit Aetzkali. 10 Pfd. getrockneten Samens geben 35 bis 60 Gramme. Das Coniin ist eine secundäre Aminbase. Im Schierling findet sich eine zweite organische Base, das Conhydrin $C_8H_{17}NO$, welches durch wasserentziehende Mittel in Coniin übergeht. Synthetisch erhält man das Coniin aus dem Dibutyraldin ($C_8H_{17}NO - H_2O = C_8H_{15}N$).

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$.

Nicotin. Das Nicotin findet sich ebenfalls in der Natur, nämlich in den Blättern und Samen des Tabaks präformirt vor; es bildet ein farbloses Oel von betäubendem Tabaksgeruche, das sich im Wasser, Alkohol, Aether und Olivenöl löst, nicht aber in Terpentinöl. Es ist schwerer als Wasser (von 1,048 spec. Gewicht), wird bei 10° fest und siedet bei 250°. Es ist ein tödtliches Gift.

Man stellt das Nicotin aus den Tabaksblättern durch Destillation derselben mit Kalilauge und Wasser dar. In Bezug auf seine Constitution kann man das Nicotin betrachten als eine tertiäre Diaminbase, indem es durch Behandeln mit Jodäthyl in eine nicht flüchtige Ammonbase, in das Diäthyl-Nicotin $C_{14}H_{26}N_2O_2$ übergeführt wird. Beim Erhitzen mit Aetzkalk bildet das Nicotin Pyridin.

Thialdin $C_6H_{13}NS_2$.

Thialdin. Das Thialdin wird erhalten, indem man durch eine Lösung von Aldehyd-Ammoniak in 12—14 Th. Wasser, zu der man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas leitet, oder eine Verbindung von Acetylmercaptan und Schwefelwasserstoff mit Ammoniak behandelt; nach einiger Zeit scheiden sich grosse, durchsichtige, farblose, glänzende Krystalle von Thialdin aus, die eigenthümlich aromatisch riechen, bei 43° schmelzen und bei 42° zu einer krystallinischen Masse erstarren; es löst sich wenig im Wasser, leicht im Alkohol und Aether; es reagirt nicht alkalisch.

Seine Bildung aus dem Aldehyd lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\underbrace{3\,C_2H_7NO_2}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + 3\,H_2S = \underbrace{C_6H_{13}NS_2}_{\text{Thialdin}} + 3\,H_2O + N_2H_8S;$$

aus dem Schwefelwasserstoff-Acetylmercaptan:

$$C_{12}H_{26}S_7 + 8\,NH_3 = 2\,C_6H_{13}NS_2 + 3\,N_2H_8S$$

Mit Säuren bildet das Thialdin leicht krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kalk liefert es Chinolin. Das Thialdin lässt sich betrachten als Leucin, in welchem aller Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Selenaldin $C_6H_{13}NSe$.

Selenaldin. Das Selenaldin entsteht durch Behandeln des Aldehyd-Ammoniaks mit Selenwasserstoff; es erscheint isomorph mit dem Thialdin zu sein, riecht schwach, aber unangenehm, wird an der Luft sogleich gelb und auch seine Lösungen werden an der Luft sehr bald unter Abscheidung eines orangegelben, amorphen Körpers zersetzt.

Thiosinnamin $C_4H_8N_2S$.

Thiosinnamin. Das Thiosinnamin bildet sich beim Zusammenbringen von Senföl (vergl. Seite 450) mit starkem Ammoniak. Glänzend weisse Krystalle, die bitter schmecken, geruchlos sind, bei 70^0 schmelzen, sich in Wasser leicht lösen und nicht auf Pflanzenfarben reagiren.

Anisidin C_7H_9NO.

Anisidin. Das Anisidin entsteht als Zersetzungsproduct der Anissäure. Die Eigenschaften des Anisidins sind noch wenig untersucht; seine Verbindung mit Salzsäure krystallisirt in feinen farblosen Nadeln.

Das Anisidin bildet sich aus dem Nitroanisol (Anisol oder Phenolmethyläther C_7H_8O oder $C_6H_5(CH_3)O$ ist ein Phenol, welches man bei der trockenen Destillation der Anissäure mit überschüssigem Baryt erhält, das sich aber auch beim Erhitzen von Phenol, Jod-

methyl und Kaliumhydroxyd bildet) durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, ebenso wie aus dem Nitrobenzol auf ähnliche Weise Anilin entsteht.

B. Nicht flüchtige organische Basen.

Die wichtigsten nicht flüchtigen organischen Basen sind folgende:

Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$
Cinchonin	$C_{20}H_{24}N_2O$
Chinidin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$
Cinchonidin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$
Strychnin	$C_{21}H_{22}N_2O_2$
Brucin	$C_{23}H_{26}N_2O_4$
Morphin	$C_{17}H_{19}N\ O_3$
Narcotin	$C_{22}H_{23}N\ O_7$
Codeïn	$C_{18}H_{21}N\ O_3$
Papaverin	$C_{20}H_{21}N\ O_4$
Veratrin	$C_{32}H_{52}N_2O_8$
Atropin	$C_{17}H_{23}N\ O_3$
Caffeïn	$C_8\ H_{10}N_4O_2$
Theobromin	$C_7\ H_8\ N_4O_2$
Harnstoff	$C\ H_4\ N_2O$
Kreatinin	$C_4\ H_7\ N_3O$
Pelosin	$C_{18}H_{12}N\ O_3$
Bebeerin	$C_{19}H_{23}N\ O_3$
Piperin	$C_{17}H_{19}N\ O_3$
Glycocoll	$C_2\ H_5\ N\ O_2$
Sarkosin	$C_3\ H_7\ N\ O_2$
Alanin	$C_3\ H_7\ N\ O_2$
Leucin	$C_6\ H_{13}N\ O_2$
Tyrosin	$C_9\ H_{11}N\ O_3$
Taurin	$C_2\ H_7\ N\ O_3S$
Carbothialdin	$C_5\ H_{10}N_2\ S_2$
Hypoxanthin	$C_5\ H_4\ N_4O$
Xanthin	$C_5\ H_4\ N_4O_2$
Guanin	$C_5\ H_5\ N_5O$.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Chinin. Das Chinin findet sich in den Chinarinden, vorzüglich in der Königschina (von *Cinchona calisaya*) an Chinasäure und Chinagerbsäure gebunden in der Menge von 1,5—3,2% vor. Es krystallisirt schwierig und lässt sich nur in Krystallen erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt; es ist von ausserordentlich bitterem Geschmack; im Wasser nur wenig löslich, leicht aber im Alkohol, Aether, Chloroform und in ätherischen Oelen. Die wässerige Chininlösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Beim Erhitzen schmilzt das Chinin zu einer harzähnlichen, durchscheinenden Masse, dem amorphen Chinin oder Chinoïdin. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert das Chinin Chinolin, Lepidin, Kohlensäure und Wasserstoff. Das Chinin bildet mit Säuren Salze, von denen das schwefelsaure und das salzsaure Salz officinell sind. Eine mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzte Lösung von schwefelsaurem Chinin zeigt die Fluorescenz deutlich. Von den übrigen Alkaloïden unterscheidet sich das Chinin dadurch, dass eine mit Chlorwasser oder mit Brom versetzte wässerige Lösung mit Ammoniak gefällt einen schönen grünen Niederschlag (Thalleiochin) erzeugt. Mit gepulverten Ferrocyankalium nimmt die mit Chlorwasser versetzte Chininlösung eine tiefrothe Färbung an. Das Chinin ist dadurch charakterisirt, dass es von allen Chinabasen allein ein krystallisirbares Product mit Jod, den metallisch schillernden Herapathit $C_{20}H_{24}N_2O_2$, H_2SO_4, J_2 giebt. Von dem Cinchonin lässt sich das Chinin durch Aether trennen und unterscheiden, in welcher Flüssigkeit ersteres Alkaloïd fast unlöslich ist. Behufs der Darstellung des schwefelsauren Chinins extrahirt man die Chinabasen aus der Chinarinde mittelst verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei, um die Bildung von Chinoïdin vorzubeugen, starke Erhitzung und längere Dauer der Wärme vermieden wird. Der saure Auszug wird mit kohlensaurem Natrium gefällt und der entstandene Niederschlag nach dem Trocknen mit Alkohol von 75—80 Proc. in der Wärme ausgezogen, die alkoholische Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisirt und dann der Alkohol abdestillirt. Aus dem Rückstande krystallisirt beim Erkalten das schwefelsaure Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$, $H_2SO_4 + 7^1/_2H_2O$ heraus, das durch Behandeln mit Thierkohle und durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O$.

Cinchonin. Das Cinchonin findet sich mit dem Chinin vorzüglich in der Huanoco-Chinarinde, welche davon 0,5 bis 3 Proc. enthält; es krystallisirt in grösseren, vierseitigen Säulen, ist von minder bitterem Geschmack als das Chinin und erzeugt mit Schwefelcyankalium einen aus glänzenden Flittern bestehenden Niederschlag. Es lässt sich zum Theil sublimiren und giebt dabei kein Wasser ab, wie das Chinin. Es lässt sich leicht von Chinin trennen, da es nur wenig in Alkohol (1 Th. bereits 30 Th. siedenden Alkohol zu seiner Lösung) sich löst; auch in Aether und Wasser ist es fast unlöslich. Beim Behandeln mit Kaliumhydroxyd liefert es Chinolin, Lepidin und ähnliche Basen, die zur Herstellung von Cyanin (Lepidinblau, vergl. Seite 562) Anwendung finden. Die wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Mit Brom behandelt, geht das Cinchonin in Bromcinchonin $C_{20}H_{23}BrN_2O$, welches mit Aetzkali zusammengebracht in Oxycinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (isomer mit Chinin) übergeht. Eine mit dem Cinchonin isomere Base, das Cinchonidin, findet sich im Chinoïdin; sie lenkt nach links ab. Beim Erhitzen dieser Base oder des Cinchonins mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet bis auf 130°, verwandeln sich beide Basen in das isomere harzähnliche, nach rechts ablenkende Cinchonicin.

Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Chinidin. Das Chinidin oder Conchinin (isomer mit dem Chinin) findet sich in der Huamallies-Chinarinde; es krystallisirt in farblosen, glasglänzenden monoklinoëdrischen Säulen, die bei 175° ohne Zersetzung und Wasserverlust zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen und bei höherer Temperatur mit stark russender Flamme und Geruch nach Bittermandelöl verbrennen. Der Geschmack des Chinidins ist weniger bitter als der des Chinins. Mit Kaliumhydroxyd liefert es Chinolin. In Chlorwasser löst es sich auf und erleidet in dieser Lösung durch Ammoniak dieselbe Grünfärbung wie das Chinin (während Cinchonin und Cinchonicin eine grüne Färbung nicht bewirken). Mit Jodwasserstoffsäure bildet das Chinidin ein im Wasser und Alkohol schwer lösliches Salz. Beim Befeuchten mit verdünnter

Schwefelsäure und Erhitzen bis auf 130° gehen Chinidin und Chinin in das harzähnliche Chinicin über, welches nach rechts ablenkt.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Strychnin.

Das Strychnin findet sich in den Samen der Strychnosarten (den Krähenaugen und den Ignatiusbohnen) in Gesellschaft mit Brucin. Es kommt ferner in dem Pfeilgifte vor, welches die Eingebornen auf Borneo und anderen ostindischen Inseln anwenden, und von denselben Woorara oder Upas-Tieute genannt wird. Man hielt die mit Strychnin und Brucin verbundene Säure früher für eine eigenthümliche, und nannte sie Igasursäure; es ist aber nachgewiesen worden, dass diese Säure Milchsäure ist. — Von dem Brucin trennt man das Strychnin, das man von dem mit verdünntem Alkohol gemachten Auszuge den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit Magnesia fällt und den Niederschlag im Alkohol löst; es krystallisirt zuerst der grösste Theil des Strychnins heraus. Die zurückbleibende Mutterlauge wird mit Salpetersäure neutralisirt, wodurch sich zuerst salpetersaures Strychnin und darauf salpetersaures Brucin ausscheidet.

Darstellung und Trennung vom Brucin.

Eigenschaften des Strychnins.

Das Strychnin erscheint in farblosen rhombischen Prismen, die von überaus bitterem, hintennach metallischem Geschmacke sind, sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem kaum lösen; dasselbe gilt vom Alkohol und Aether. Am leichtesten löst es sich in verdünntem Weingeist und in Chloroform. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch. Mischt man eine Strychninsalzlösung mit Jodsäure, so wird die Flüssigkeit beim Erhitzen violett und setzt nach längerem Stehen einen schwärzlichen Niederschlag ab. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Strychnin Chinolin, Kohlensäure und Wasser. Bringt man einen Tropfen englische Schwefelsäure, welche ungefähr $^1/_{100}$ Salpetersäure enthält, auf ein Uhrglas, setzt etwas Strychnin oder ein Strychninsalz, und darauf ein Körnchen Bleisuperoxyd (PbO_2) hinzu, so entsteht eine blaue, bald ins Violette, und dann ins Grüne übergehende Färbung. Das Strychnin gehört zu den tödtlichsten Giften, welches hauptsächlich auf das Rückenmark wirkt.

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$.

Brucin. Das Brucin kommt mit dem Strychnin in den Strychnosarten und ausserdem in der *Brucea* vor. Es erscheint als weisses, krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, am leichtesten in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether löst. Aus der Lösung in verdünntem Weingeist scheidet sich das Brucin in farblosen, vierseitigen Prismen, beim schnellen Verdunsten der Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche 4 Moleküle Wasser enthalten. Es schmeckt bitter wie Strychnin und wirkt auch ähnlich, doch minder intensiv. Durch Brom nimmt das Brucin eine blaue Farbe an; Salpetersäure löst es mit rother Farbe, diese Färbung geht beim Erhitzen in eine gelbe über: setzt man zu der rothen salpetersauren Lösung etwas Zinnchlorür, so entsteht eine violette Farbe. Beim Erwärmen mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure entwickelt das Brucin Methylalkohol.

Opiumalkaloïde.

Opium. Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der noch grünen Mohnköpfe (*Papaver somniferum*); es erscheint als harte, trockne, schmutzig braune, innen gelbbraune bis dunkelbraune, auf dem Bruche glänzende Masse von betäubendem Geruche und anhaltend bitterem Geschmacke. Es finden sich in dem Opium die Basen:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Rhoëadin	$C_{21}H_{21}NO_6$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	Mekonidin	$C_{21}H_{23}NO_4$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$	Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Thebaïcin	$C_{19}H_{21}NO_3$	Kryptopin	$C_{23}H_{25}NO_5$
Codamin	$C_{19}H_{23}NO_3$	Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$
Laudamin	$C_{20}H_{25}NO_3$	Lanthopin	$C_{23}H_{25}NO_4$
Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$		

Von diesen Basen finden sich nur Morphin ($10\,^0/_0$) und Narcotin im Opium in grösserer Menge; ausserdem finden sich darin die indifferenten Körper Mekonin (Opianyl $C_{10}H_{10}O_4$) und die Mekonsäure $C_7H_2O_6$.

Trennung dieser Stoffe von einander. Man stellt die wichtigeren der genannten Stoffe aus dem Opium dar, indem man einen wässerigen Opiumauszug mit Magnesia kocht; das Morphin ist in dem Opium als mekonsaures und schwefelsaures enthalten. Indem durch das Kochen mit Magnesia das

mekonsaure Salz zerlegt wird, fällt das Morphin in der Flüssigkeit mit dem Narcotin zu Boden. Durch Digestion mit schwachem Alkohol, in welchem sich nur das Narcotin löst, werden beide Alkaloïde von einander getrennt. Nachdem diese beiden Körper abgeschieden worden sind, entfernt man die Mekonsäure durch Chlorcalcium, dampft die vom mekonsauren Calcium abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalium zur Trockne ein, und zieht den Rückstand mit Aether aus; aus der ätherischen Lösung scheidet sich das Codeïn aus. Das Papaverin findet sich in den Rückständen von der Darstellung des Morphins. Wenn aus dem Opiumauszug alle Basen und die Mekonsäure abgeschieden worden sind, so lässt man die mekoninhaltige Flüssigkeit einige Tage stehen, wodurch sich das Narceïn krystallinisch ausscheidet. Durch Abdampfen der Mutterlauge und Ausziehen des Rückstandes mit Aether erhält man das Mekonin (Opianyl) $C_{10}H_{10}O_4$ in glänzenden weissen Nadeln, die sich in 22 Th. siedendem und 700 Th. kaltem Wasser, auch in Alkohol und Aether lösen. Es schmeckt bitter. Es schmilzt bei 110^0 und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen und sublimirt zu schönen Krystallen. Das Mekonin bildet sich auch als Zersetzungsproduct des Narcotins mit Salpetersäure. — Das Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$ zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher das salzsaure Salz krystallisirt; es hat ferner die Eigenschaft, durch concentrirte Schwefelsäurs blau gefärbt zu werden.

Morphin. Das Morphin oder Morphium $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ krystallisirt in glänzenden, farblosen, sechsseitigen Säulen, schmilzt in der Wärme und erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, löst sich in 1000 Th. kaltem und 500 Th. siedendem Wasser, in 24 Th. siedendem Alkohol, aber nicht in Aether; es löst sich ferner in Kalilösung und Kalkwasser, nicht aber in Ammoniak. Durch neutrales Eisenchlorid wird es blau, durch Salpetersäure roth gefärbt, die letztere Färbung geht auf Zusatz von Zinnchlorür in eine schmutzig gelbe (Unterschied von Brucin) über. Wenn man Morphin mit Kaliumhydroxyd erhitzt, so entwickelt sich Methylamin. Jodsäure wird unter Jodabscheidung zersetzt, bei verdünnten Lösungen werden dieselben dadurch braun gefärbt; diese Reaction ist auf Morphium die empfindlichste. Das Morphin ist isomer mit dem Piperin. Das salzsaure Morphin hat die Formel $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3H_2O$.

Codeïn. Das Codeïn (Methyl-Morphin) $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$ krystallisirt in grossen, glänzenden rhombischen Prismen, welche

sich ziemlich leicht im Wasser, Alkohol und Aether, aber nicht in wässerigen Alkalien lösen. Es wird von Salpetersäure nicht roth und von Eisenoxydsalzen nicht blau gefärbt. Die Salze des Codeïns werden durch Schwefelcyankalium gefällt. Erhitzt man Codeïn mit Natronkalk, so bildet sich Methylamin und Trimethylamin (Propylamin?). Das Codeïn ist isomer mit dem Pelosin und homolog mit dem Morphin.

Narcotin. Das Narcotin (Opian) $C_{22}H_{23}NO_7$ krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden, geraden rhombischen Säulen, die in der Wärme unter Verlust ihres Krystallwassers schmelzen, sich in 500 Th. siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether lösen. Das Narcotin wird durch Schwefelsäure, die eine Spur Salpetersäure enthält. blutroth gefärbt. — Nach neueren Untersuchungen finden sich neben dem Narcotin im Opium zwei mit dem Narcotin homologe Basen; nennt man das eben geschilderte Narcotin Methylnarcotin $C_{22}H_{23}NO_7$, so heissen die beiden anderen Aethylnarcotin $C_{23}H_{25}NO_7$ und Propylnarcotin $C_{24}H_{27}NO_7$. Durch die Zersetzungsproducte mit Kaliumhydroxyd sind diese drei Körper zu unterscheiden. Das Methylnarcotin giebt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd Methylamin, das Aethylnarcotin Aethylamin, das Propylnarcotin Propylamin oder Trimethylamin.

Veratrin $C_{32}H_{52}N_2O_8$.

Veratrin. Das Veratrin kommt mit dem Jervin $C_{30}H_{46}N_2O_3$ in dem Sabadillsamen (von *Schoenocaulon officinale*), in der weissen Niesswurzel (*Radix Hellebori albi s. Veratri albi*) und in mehreren anderen Melanthaceen vor. Das Veratrin erscheint als weisses krystallinisches Pulver oder aus höchst rectificirtem Weingeist krystallisirt in grossen rhombischen Prismen von scharfem, bitterem Geschmack und den giftigsten Eigenschaften. In geringster Menge in die Nase gebracht, erregt es das heftigste Niesen. Es löst sich fast nicht im Wasser, leicht im Alkohol und Aether. Bei 115° schmilzt es zu einer wachsähnlichen Masse. Mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht ballt es sich zusammen und löst sich langsam mit gelblichrother Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit carminrother, Salzsäure mit tief dunkel violetter Farbe auf.

Atropin, Solanin, Emetin, Digitalin, Cocain, Physostigmin.

Atropin, Solanin und Emetin.

Das Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$, findet sich in der *Atropa Belladonna* und in der *Datura Stramonium*, krystallisirt in kleinen feinen Nadeln und giebt beim Behandeln mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure Dämpfe von Benzaldehyd. Das Solanin $C_{43}H_{69}NO_{16}$ findet sich in verschiedenen Solaninarten, namentlich in den Kartoffelkeimen; das Emetin in der Brechwurzel (*Cephaëlis Ipecacuanha*); das Digitalin in Digitalis; das Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4$ in den Cocablättern (*Erythroxylon Coca*) und das Physostigmin $C_{15}H_{21}N_3O_2$ in den Calabarbohnen (von *Physostigma venosum*).

Caffeïn $C_8H_{10}N_4O_2$.

Caffeïn oder Theïn.

Das Caffeïn, Theïn, Guaranin, oder Methyl-Theobromin. Dieser interessante Stoff findet sich in den Caffeebohnen, dem Thee [1]), in der Guarana (den Früchten von *Paullinia sorbilis*), in der Cola- oder Gurunuss (von *Cola acuminata*) aus dem tropischen Afrika und in den Blättern von *Ilex paraguayensis*, und ist auch künstlich aus dem Theobromin durch Einschieben von Methyl in dasselbe dargestellt worden. Es erscheint als ein farbloser, in seidenartigen Nadeln krystallisirender Körper, der bei 234° schmilzt und bei 384° sich unzersetzt verflüchtigt; ist von bitterem, scharfem Geschmacke und löst sich im Wasser, Alkohol und Aether. Das Caffeïn verhält sich gegen Säuren als eine sehr schwache Base, so dass es häufig zu den indifferenten Körpern gezählt wird. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Mit Salpetersäure übergossen und vorsichtig abgedampft, bleibt eine gelbe Masse zurück, die sich auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak hell purpurroth färbt; durch Kali wird diese Färbung zerstört (Unterschied von der Harnsäure). Man stellt das Caffeïn aus dem wässerigen Caffeebohnenauszuge dar, indem man denselben mit Bleiessig fällt, aus der vom Bleiniederschlage abfiltrirten

1) In mehreren Theesorten findet sich nach Ph. Zöller neben Caffeïn auch Theobromin.

Flüssigkeit das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren abdampft. Mit Barytwasser gekocht, zersetzt sich das Caffeïn unter Bildung von Ameisensäure und Cyansäure. Durch Chlor wird es zersetzt in eine neue Säure, die Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) $C_{12}H_{14}N_4O_8$ und in Methylamin. Die Amalinsäure bildet farblose Krystalle, welche die Haut roth färben und durch Alkalien eine blaue Färbung annehmen. Hat die Einwirkung des Chlors lange gedauert, so bildet sich als Oxydationsproduct der Amalinsäure ein in irisirenden Blättchen krystallisirender Körper, das Cholestrophan (Dimethylparabansäure) $C_5H_6N_2O_3$. Durch die Einwirkung von Ammoniakdämpfen auf die Amalinsäure bildet sich ein dem Murexid ähnlicher Körper, das Murexoïn $C_{36}H_{46}N_{20}O_{15}$, der in zinnoberrothen Krystallen erscheint, deren Seitenflächen das Licht zum Theil goldgelb reflectiren. Diese Zersetzungsproducte des Caffeïns entsprechen einigen Zersetzungsproducten der Harnsäure, so entspricht: die Amalinsäure dem Alloxantin, das Cholestrophan der Parabansäure, das Murexoïn dem Murexid. Kocht man Caffeïn mit Barytwasser, so zerfällt es in Kohlensäure und eine neue Base, das Caffeïdin $C_7H_{12}N_4O$.

Theobromin $C_7H_8N_4O_2$.

Theobromin. Das Theobromin ist in den Cacaobohnen (*Theobroma Cacao*) und in gewissen Sorten von Thee enthalten und wird daraus auf ähnliche Weise, wie das Caffeïn aus den Caffeebohnen dargestellt. Es erscheint als weisses, krystallinisches Pulver, das sich nur sehr wenig in heissem Wasser, Alkohol und Aether löst. Bei 250° verflüchtigt es sich unter Zurücklassung von Kohle. Mit salpetersaurem Silber giebt eine Lösung von Theobromin einen Niederschlag von Theobromin-Silber $C_7H_7AgN_4O_2$. Wird diese Verbindung mit Jodmethyl behandelt, so geht es in das mit dem Theobromin homologe Caffeïn über, wobei sich zugleich Jodsilber abscheidet. ($C_7H_7AgN_4O_2 + CH_3J = C_8H_{10}N_4O_2 + AgJ$). Mit Chlor behandelt, liefert das Theobromin ebenso wie das Caffeïn Amalinsäure.

$$\text{Harnstoff } CH_4N_2O = \left.\begin{matrix} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ CO \\ NH_2 \end{matrix}\right.$$

Harnstoff. Der Harnstoff (Carbamid) bildet den Hauptbestandtheil des Abdampfungsrückstandes des Harns der Säugethiere und namentlich der fleischfressenden; er findet sich ferner in verschiedenen anderen thierischen Flüssigkeiten, wie im Blute, im Fruchtwasser, ferner in der Leber, den Muskeln und anderen Theilen der Knorpelfische, und ist auch in der neueren Zeit im *Humor aqueus* und *H. vitreus* der Augen entdeckt worden. Die im Harne gesunder Menschen in 24 Stunden ausgeschiedene Harnstoffmenge beträgt durchschnittlich 30 bis 35 Grm. Der Harn selbst enthält im Mittel ein Litre 20—30 Grm. Der Harnstoff krystallisirt gewöhnlich aus der weingeistigen Lösung in weissen, halbdurchsichtigen, seidenglänzenden, gestreiften, vierseitigen Prismen, die von salpeterartigem Geschmack sind und sich leicht im Wasser und im Alkohol lösen. Sie sind geruchlos. Die Lösung reagirt vollkommen neutral. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd wird der Harnstoff aus seiner Lösung gefällt (Bestimmungsmethode des Harnstoffs). Der Harnstoff vereinigt sich mit Säuren, mit Metalloxyden und mit Salzen. Bei 120° schmilzt der Harnstoff und entwickelt Ammoniak; bei stärkerem Erhitzen hinterlässt er ein erdiges Pulver, das unter Braunwerden endlich vollständig verbrennt. Man stellt den Harnstoff dar 1) aus dem des Morgens gelassenen Harne, indem man denselben bis zur Syrupsdicke abdampft, mit einem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure vermischt, die ausgeschiedenen, gelbgefärbten Blättchen von salpetersaurem Harnstoff im Wasser löst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt, die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, im Wasserbade verdunstet und den Harnstoff mittelst Alkohol auszieht; 2) durch Umsetzung aus dem cyansauren Ammoniak; diese Verbindung erzeugt man durch Zersetzen von cyansaurem Kalium mit schwefelsaurem Ammoniak; es bildet sich schwer lösliches schwefelsaures Kalium und cyansaures Ammoniak, beide Salze werden durch Alkohol getrennt. Indem aber die Moleküle des cyansauren Ammoniaks sich während des Abdampfens anders gruppiren, bildet sich Harnstoff, welcher mit dem cyansaurem Ammoniak metamer ist.

$$\left(\begin{matrix} CN \\ H_4N \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \Bigg)$$ Ueber die Darstellung des cyansauren Kalium aus Ferrocyankalium und Braunstein siehe weiter unten bei den Cyanverbindungen. Der Harnstoff bildet sich endlich durch Umsetzung der Harnsäure, des Alloxans, Alloxantins etc.; er entsteht ferner bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Kohlenoxychlorür ($COCl_2 + 2NH_3 = CH_4N_2H + 2HlC$), so wie von Ammoniakflüssigkeit auf kohlensaures Aethyl bei etwa 180° ($CO(C_2H_5)_2O_2 + 2NH_3 = C_2H_6O + CH_4N_2O$).

Der Harnstoff geht bei 120° über in Cyanursäure und in Ammoniak ($3CH_4N_2O = C_3H_3N_3O_3 + 3NH_3$). Eine verdünnte wässerige Lösung von Harnstoff zerlegt sich unter Aufnahme von Wasser in kohlensaures Ammoniak ($CH_4N_2O + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3$); dieselbe Zersetzung erfolgt durch Hefe, thierischen Schleim (Fäulniss des Harns), verdünnte Säuren und Alkalien.

In ähnlicher Weise wie das cyansaure Ammoniak durch Andersgruppirung der Moleküle Harnstoff bildet, ebenso geben auch die Verbindung der Cyansäure mit dem Methylamin, Aethylamin, Amylamin und Phenylamin Körper, welche dem gewöhnlichen Harnstoff in jeder Beziehung gleichen und deshalb auch Harnstoffe genannt werden; gehen wir von dem gewöhnlichen Harnstoffe aus, so ist die Reihe dieser Harnstoffe folgende:

gewöhnlicher Harnstoff	$C\,H_4\,N_2O$
Methylharnstoff	$C_2H_6\,N_2O$
Aethylharnstoff	$C_3H_8\,N_2O$
Amylharnstoff	$C_6H_{14}N_2O$
Anilinharnstoff (Phenylharnstoff)	$C_7H_8\,N_2O$

Gleichwie der gewöhnliche Harnstoff mit Kalilauge Ammoniak giebt, ebenso geben die drei folgenden Harnstoffe bei gleicher Behandlung die Basen: Methylamin, Aethylamin und Amylamin. Die homologen Harnstoffe entstehen aus dem gewöhnlichen Harnstoffe dadurch, dass ein Atom H des gewöhnlichen Harnstoffes ersetzt ist durch 1 Molekül des Radikals Methyl CH_3, Aethyl C_2H_3, Amyl C_5H_{11}, Phenyl C_6H_5 oder Acetyl C_2H_3O.

Kreatinin $C_4H_7N_3O$.

Kreatinin. Das Kreatinin ist eine in dem Harne in reichlicher Menge vorkommende, in geringer Menge auch im Fleisch enthaltene Base, die ausserdem auch durch Zersetzung eines anderen, in dem Harne und Fleisch enthaltenen indifferenten Körpers, des Kreatinins (vergl. S. 471) entsteht; das Kreatinin krystallisirt in dem monoklinoëdrischen Systeme angehörigen Prismen, löst sich leicht in kaltem, leichter in heissem Wasser; die Lösung bläut geröthetes Lakmuspapier; in concentrirtem Zustande schmeckt die Lösung kaustisch wie verdünntes Ammoniak. In chemischer Beziehung verhält sich das Kreatinin der letzteren Base gleich. Man erhält das Kreatinin, indem man Kreatin in der Wärme mit Salzsäuregas oder verdünnter Schwefelsäure behandelt, und das entstandene salzsaure oder schwefelsaure Salz mittelst Bleihydroxyd oder kohlensaurem Barium zersetzt. Aus dem Harne stellt man das Kreatin dar, indem man den durch Chlorcalcium und Kalk von der Phosphorsäure befreiten Harn abdampft und zu dem concentrirten Harn Chlorzink setzt, wodurch Kreatinin sich ausscheidet, dass man durch Kochen mit Bleihydroxyd vom Chlorzink befreit, worauf man beim Abdampfen des Filtrates das Kreatinin krystallisch erhält.

Pelosin $C_{18}H_{21}NO_3$.

Pelosin. Das Pelosin, Cissampelin findet sich in der amerikanischen Grieswurzel (*Cissampelos Pareira*); es erscheint als gelbliche, durchsichtige, spröde Masse, die nicht krystallisirbar, geruchlos und von bittersüssem Geschmacke ist, sich nicht im Wasser, leicht im Alkohol und Aether löst; durch die Einwirkung der Luft geht das Pelosin über in Peluteïn $C_{24}H_{42}N_2O_7$. Das Pelosin ist isomer mit dem Codeïn und homolog mit dem Morphin und Piperin.

Bebeerin $C_{19}H_{23}N_3O_3$.

Bebeerin. Das Bebeerin findet sich in der Rinde des Bebeeru (*Nectandra Rodiei*), eines den Laurinen angehörenden Baumes. Es ist in reinem Zustande weiss, amorph, fast unlöslich im Wasser, leicht

löslich im Alkohol und Aether; es ist von bitterem Geschmack und wird häufig als Surrogat des Chinins angewendet. Das Bebeerin ist homolog mit dem Morphin und Codeïn.

Piperin $C_{17}H_{19}NO_3$.

Piperin. Das **Piperin** ist eine mit dem Morphin isomere Base, die sich im schwarzen und langen Pfeffer (*Piper nigrum* und *P. longum* findet. Es krystallisirt in weissen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich im Alkohol, wenig löslich im Aether, es schmilzt bei 100° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Es reagirt neutral und vereinigt sich nur schwierig mit Säuren zu Salzen. Man erhält das Piperin aus dem Pfeffer durch Ausziehen desselben mit Alkohol und Trennen des dem Piperin anhängenden Harzes mit Calciumhydroxyd. Beim Erhitzen von Piperin mit Natronkalk erhält man eine flüchtige organische Base, das **Piperidin** $C_5H_{11}N$. Mit alkoholischer Kalilösung gekocht, zerfällt es in Piperidin und in **Piperinsäure** $C_{12}H_{10}O_4$.

Glycocoll $C_2H_5NO_2$ oder $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CO.OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} N$

Glycocoll. Das **Glycocoll** (Leimzucker, Glycolin, Glycin, Glycolaminsäure) bildet sich bei der Zerlegung der Glykocholsäure durch Alkalien, welche Säure bekanntlich als eine gepaarte Säure, aus Cholsäure und Glycocoll bestehend, betrachtet wird (vergl. S. 546) und entsteht ferner beim Erhitzen von Chloressigsäure mit Ammoniak ($C_2H_3ClO_2 + NH_3 = HCl + C_2H_5NO_2$). Auch durch Spaltung der Hippursäure bildet es sich. Das Glycocoll krystallisirt in farblosen, monoklinoëdrischen Prismen, die süsslich schmecken, geruchlos und luftbeständig sind. Es ist ohne Wirkung auf Reagenspapiere, löst sich in ungefähr 4 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem als kaltem Weingeist und ist fast unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. Bei 180° entwickelt es Methylamin. Mit Silber-, Kupfer- und Bleioxyd geht es krystallinische Verbindungen ein. Der

polarisirte Lichtstrahl wird durch Glycocoll nicht abgelenkt; es ist der geistigen Gährung nicht fähig.

Ausser durch Zerlegung der Glykocholsäure bildet sich das Glycocoll durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Leim und leimgebende Gewebe. Am einfachsten erhält man das Glycocoll durch Zersetzen der Hippursäure durch starke Säuren, wobei die Hippursäure unter Wasserstoffaufnahme in Glycocoll und Benzoësäure zerfällt. Ebenso wie der Harnstoff verbindet sich das Glycocoll mit Basen, Säuren und Salzen, so dass dasselbe eigentlich nicht zu den Basen gerechnet werden darf. Wenn man Glycocoll mit Stickstoffoxyd behandelt, so erhält man die stickstofffreie Glycinsäure $C_2H_4O_3$, welche mit der Milchsäure homolog ist (vergl. S. 526).

Sarkosin $C_3H_7NO_2$.

Sarkosin. Das Sarkosin ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins durch starke Basen. Wenn man eine siedende Lösung von Kreatin mit Aetzbaryt behandelt, so entwickelt sich Ammoniak und aus der filtrirten Lösung scheidet sich Sarkosin in wasserhellen, geraden rhombischen Säulen ab, die sich leicht im Wasser, schwer im Alkohol, nicht im Aether lösen. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben und schmeckt süsslich scharf, etwas metallisch. Das Sarkosin ist isomer mit dem Alanin, Lactamid und Urethan. Es entsteht aus dem Kreatin durch Austreten der Elemente von Harnstoff, denn

	Kreatin	$C_4H_{11}N_3O_3$
minus	Harnstoff	$C\ H_4\ N_2O$
	Sarkosin	$C_3H_7\ N\ O_2$

Das Sarkosin ist als Glycocoll zu betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Molekül Methyl vertreten ist, dafür spricht seine synthetische Darstellung aus Methylamin und Monochloressigsäure.

$$\text{Alanin } C_3H_7NO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} N \\ CO.OH \end{matrix}\right.$$

Alanin. Das Alanin (Lactaminsäure) ist mit dem Sarkosin isomer und bildet sich, wenn man Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure bei Gegenwart von Säuren zusammenbringt. Es krystallisirt in Prismen oder perlmutterglänzenden Krystallen, die sich leicht im Wasser, fast nicht im Alkohol, gar nicht im Aether lösen. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben und schmeckt süss. Bei 200° sublimirt das Alanin. Das Alanin entsteht durch Vereinigung von gleichen Molekülen Aldehyd und Blausäure unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser:

$$\underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{CHN}_{\text{Blausäure}} + H_2O = \underbrace{C_3H_7NO_2}_{\text{Alanin}}$$

Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpropionsäure. Das Alanin hat ebenso wie das Glycocoll, das Leucin und der Harnstoff die Eigenschaft, sich mit Säuren und Basen zu vereinigen. Das Alanin erleidet mit salpetriger Säure eine eigenthümliche Zersetzung; unter der Einwirkung dieser Säure zerfällt es nämlich unter Stickstoffentwickelung in Milchsäure und Wasser:

$$\underbrace{2(C_3H_7NO_2)}_{\text{Alanin}} + N_2O_3 = \underbrace{2\,C_3H_6O_3}_{\text{Milchsäure}} + 4N + H_2O$$

$$\text{Leucin } C_6H_{13}NO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ CO.OH \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right.$$

Leucin. Das Leucin entsteht bei der Zersetzung von Proteïnsubstanzen mittelst Alkalien; ferner bei der ähnlichen Zersetzung des Leims neben Glycocoll und bei dem Faulen des Caseïns. Auf letztere Weise erhalten ist es unrein; es wurde früher Aposepedin

oder Käseoxyd genannt. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, welche mit der Palmitinsäure viele Aehnlichkeit haben; es löst sich leicht im Wasser, schwerer im Alkohol, gar nicht im Aether. Die Lösung ist geruch- und geschmacklos und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Bei 170⁰ verwandelt es sich, ohne vorher zu schmelzen, in Dämpfe und sublimirt. Aus der wässerigen Lösung wird es durch salpetersaures Quecksilberoxyd vollständig gefällt. Das Leucin verbindet sich mit Säuren und Basen. Das Leucin ist homolog mit dem Glycocoll und Alanin. Mit Kalium zusammengeschmolzen entwickelt das Leucin Ammoniak und Wasserstoff und es bildet sich Cyankalium und valeriansaures Kalium;

$$\underbrace{C_6H_{13}NO_2}_{\text{Leucin}} + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O = \underbrace{C_5H_9KO_2}_{\text{valeriansaures Kalium}} + \underbrace{CNK}_{\text{Cyankalium.}} + 2H + 2H_2O$$

Das Cyankalium wird durch das vorhandene Wasser unter Ammoniakentwickelung zerstört. — Das Leucin entsteht ferner durch die Vereinigung des Aldehyds der Valeriansäure $C_5H_{10}O$ mit Blausäure:

$$\underbrace{C_5H_{10}O}_{\text{Aldehyd der Valeriansäure}} + \underbrace{CNH}_{\text{Blausäure}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{13}NO_2}_{\text{Leucin.}}$$

Leucin zersetzt sich durch salpetrige Säure in Leucinsäure $C_6H_{12}O_3$, eine mit Milchsäure homologe Säure.

Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$ oder $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\C_2H_3(NH_2)CO.OH\end{matrix}\right.$

Tyrosin. Das Tyrosin findet sich fertig gebildet in der Cochenille und ist ein Zersetzungsproduct des Caseïns, Fibrins und Hornes, sowie ein Fäulnissproduct der Hefe. Es bildet weisse Nadeln, die sich schwer im Wasser, nicht im Alkohol und Aether lösen und sich mit Säuren und Alkalien verbinden. Eine Lösung davon färbt sich beim Erwärmen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd roth. Erwärmt man Tyrosin mit einigen Tropfen concentrirter

Schwefelsäure im Wasserbade, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so färbt sich das Filtrat durch Eisenchlorid violett.

Taurin $C_2H_7O_3NS$.

Taurin. Das Taurin oder Isäthionamid ist ein Zersetzungsproduct der schwefelhaltigen Gallen durch Säuren und Fäulniss, namentlich der in der Galle enthaltenen Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$, die beim Behandeln mit Salzsäure in Taurin und Cholsäure zerfällt; es bildet sich ferner durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak bis auf 200°:

$$\underbrace{C_2H_5(NH_4)SO_4}_{\text{Isäthionsaures Ammoniak}} = \underbrace{C_2H_7O_3NS}_{\text{Taurin.}} + H_2O$$

Auch kommt es im Lungengewebe, so wie in den Muskeln der Mollusken vor.

Das Taurin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, monoklinoëdrischen Säulen, die in Alkohol fast unlöslich sind, sich aber in 15 Th. Wasser lösen. Es verhält sich indifferent. Mit Bleioxyd und Silberoxyd bildet es in Wasser lösliche Verbindungen. Durch salpetrige Säure wird es in Isäthionsäure übergeführt. Durch Behandeln mit Kali entwickelt sich aus dem Taurin Ammoniak und in der Lösung befindet sich essigsaures und schwefligsaures Kalium. Mit dem Taurin ist isomer das zweifach-schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak.

Carbothialdin $C_5H_{10}N_2S_2$.

Carbothialdin. Wenn man zu einer alkoholischen Lösung von Aldehyd-Ammoniak Schwefelkohlenstoff setzt, so scheiden sich nach einigen Minuten weisse, glänzende Krystalle von Carbothialdin aus, die im Wasser und kaltem Aether unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol sind. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt das Carbothialdin in Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$2\,C_2H_7NO + CS - 2\,H_2O = C_5H_{10}N_2S_2.$$

Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$.

Hypoxanthin. Das Hypoxanthin (Sarkin) ist in der Milz und im Herzmuskel entdeckt worden. Aus dem Carnin entsteht es durch die Einwirkung von Bromwasser oder Salpetersäure. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, das sich fein zerreiben lässt, ohne Wachsglanz anzunehmen. Es löst sich fast nicht in kalter Salzsäure, wenig in siedender, in 1090 Th. kalten, in 180 Th. siedenden Wassers; die wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben. In siedender Salpetersäure löst es sich unter Gasentwickelung auf und beim Erkalten der Flüssigkeit bilden sich weisse Krystalle eines Zersetzungsproductes. Das Hypoxanthin enthält 1 Atom Sauerstoff weniger als das Xanthin, und 2 Atom Sauerstoff weniger als die Harnsäure:

Hypoxanthin	$C_5H_4N_4O$
Xanthin	$C_5H_4N_4O_2$
Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$.

Man erhält das Hypoxanthin, indem man die durch Auskochen der Milz gewonnene rothe Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt. Aus der vom phosphorsauren Barium abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich das überschüssige Barium und mit ihm sowie noch mehr mit dem durch späteres Versetzen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure erhaltenen schwefelsauren Barium Harnsäure und Hypoxanthin ab, welche durch Kalilösung aufgenommen werden. Aus dieser wird die Harnsäure durch Salmiak, das Hypoxanthin aus dem Filtrat durch Kohlensäure niedergeschlagen.

Xanthin $C_5H_4N_4O_2$.

Xanthin. Das Xanthin (harnige Säure, Harnoxyd, Xanthicoxyd) ist bis jetzt nur in einigen Harnsteinen aufgefunden worden, indem man dieselben in Kalilauge löste und aus der filtrirten Flüssigkeit das Xanthin durch einen Strom von Kohlensäuregas niederschlug. Es erscheint als eine blassgelbe, harte Masse, die beim Reiben Wachsglanz annimmt (Unterschied vom Hypoxanthin), sich nur wenig in Wasser, Salzsäure und Oxalsäure, leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst. Es ist homolog mit dem Theobromin und Caffeïn:

Xanthin	$C_5H_4N_4O_2$
Theobromin	$C_7H_8N_4O_2$
Caffeïn	$C_8H_{10}N_4O_2$
Carnin	$C_7H_8N_4O_3$.

Carnin. Das Carnin findet sich im Fleischextract. Es erscheint in Form kleiner farbloser Krystalle, die sich schon in kaltem Wasser, leicht dagegen in siedendem lösen. Salpetersäure und Bromwasser führen es in Hypoxanthin über.

Guanin $C_5H_5N_5O$.

Guanin. Das Guanin findet sich im Guano, aus welchem man es durch Digestion mit Kalkmilch und Neutralisation des Filtrates mit Salzsäure darstellt. Auch in den Excrementen der Spinnen und als Bestandtheil der Pancreasdrüse der Säugethiere ist es nachgewiesen worden. Aus der Flüssigkeit scheidet sich das Guanin mit Harnsäure ab; man trennt es von der letzteren durch siedende Salzsäure. Das Guanin ist weiss, pulverförmig, nimmt beim Reiben Wachsglanz an und ist im Wasser ganz unlöslich. Mit Wasser in einer Glasröhre eingeschlossen und auf 250° erhitzt, zeigt es keine Zersetzung; das Wasser nimmt in Folge geringer Ammoniakbildung eine schwach alkalische Reaction an.

Cystin $C_3H_7NO_2S$.

Cystin. Das Cystin (Cystic-Oxyd) kommt zuweilen in den Blasensteinen der Menschen vor. So, wie das Cystin in den daraus bestehenden Steinen vorkommt, bildet es eine schmutzig gelbe, durchscheinende, unregelmässig krystallisirte Masse, aus welcher das Cystin durch Auflösen in Kalilauge und Versetzen der Lösung mit Essigsäure dargestellt wird. Es setzt sich daraus in farblosen, durchsichtigen Blättchen ab. Es ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, schmilzt nicht beim Erhitzen, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich aber in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure. In den Alkalien löst es sich gleichfalls auf.

Phosphorhaltige Basen.

Phosphorhaltige Basen.

Der Phosphorwasserstoff PH_3 (vergl. Seite 145) ist dem Ammoniak überaus ähnlich. Diese Aehnlichkeit tritt besonders dann hervor, wenn der Wasserstoff des Phosphorwasserstoffs durch solche Radikale ersetzt ist, welche mit dem Ammoniak kräftige Aminbasen bilden. Man kennt bis jetzt nur zwei solche phosphorhaltige Basen, nämlich das Trimethylphosphin $(CH_3)_3P$ und das Triäthylphosphin $(C_2H_5)_3P$. Man erhält sie durch die Einwirkung von Jodphosphor auf Zinkmethyl oder Zinkäthyl; z. B.

$$3\,\underbrace{((C_2H_5)_2Zn)}_{\text{Zinkäthyl}} + 2\,PCl_3 = 2\,\underbrace{(C_2H_5)_3P}_{\text{Triäthylphosphin.}} + 3\,ZnCl_2$$

V. Die Alkohole.

Alkohole.

Mit dem Namen der Alkohole belegt man eine höchst wichtige Gruppe organischer Verbindungen, als deren Typus der bei der geistigen Gährung sich bildende Alkohol (Weingeist) angesehen werden kann. Alle in diese Gruppe zu rechnenden Körper bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sind neutral und werden nach der Typentheorie von den Grundformen

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

abgeleitet, in welchen die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Alkoholradikal ersetzt ist. Man unterscheidet mithin einatomige, zweiatomige und dreiatomige Alkohole, je nachdem durch das Alkoholradikal ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff ersetzt werden. Nach der Theorie der chemischen Structur nimmt man in den Alkoholen, die mit einer Verwandtschaftseinheit des Sauerstoffs an den Kohlenstoffkern gebundene Hydroxylgruppe an.

Die einatomigen Alkohole werden im Folgenden als die wichtigeren dieser Verbindungen ausführlicher behandelt werden. Sie sind (vergl. Seite 398) nach der Typentheorie vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ abgeleitet und haben mit einander gemein, dass 1) im dampfförmigen Zustande 1 Molekül derselben 4 Volumen einnimmt, 2) unter Aus-

treten von 2 At. H und Eintreten von 1 At. O ein A l d e h y d sich bildet, z. B.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Alkohol.}} O - 2H + O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Aldehyd.}} + H_2O,$$

3) welches Aldehyd unter Aufnahme von noch 1 Atom O in eine organische Säure übergeht, z. B.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Aldehyd.}} + O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} O}_{\text{Essigsäure.}}$$

4) durch Erhitzung des noch vorhandenen Wasserstoffes im Alkohol durch ein zweites Molekül Alkoholradikal A e t h e r sich bildet, welcher ähnlich den Basen mit Säuren zu neutralen und sauren Salzen sich zu vereinigen vermag: Es bildet sich z. B. aus dem Alkohol der gewöhnliche Aether nach folgendem Schema:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Alkohol}} O - H + C_2H_5 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O}_{\text{Aether,}}$$

der Essigäther ist $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O$, die Aetherschwefelsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} SO_4$.

Die wichtigeren der e i n atomigen Alkohole sind folgende:

Methylalkohol (Holzgeist)	$C\ H_4\ O$
Aethylalkohol (Weingeist)	$C_2\ H_6\ O$
Propylalkohol	$C_3\ H_8\ O$
Butylalkohol	$C_4\ H_{10}O$
Amylalkohol (Fuselöl)	$C_5\ H_{12}O$
Caproylalkohol	$C_6\ H_{14}O$
Caprylalkohol	$C_8\ H_{18}O$
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$
Cerotylalkohol	$C_{27}H_{56}O$
Melissylalkohol	$C_{30}H_{62}O$.

Ausser der vorstehenden Reihe von Alkoholen, welche der Reihe der fetten Säuren entspricht, rechnet man zu den einatomigen Alkoholen ferner folgende:

Benzoëalkohol	$C_7\ H_8\ O$
Zimmtalkohol	$C_9\ H_{10}O$
Cuminalkohol	$C_{10}H_{14}O$
Allylalkohol	$C_3\ H_6\ O$.

Von den zweiatomigen Alkoholen sind bis jetzt bekannt Aethylenalkohol (Glycol) $C_2H_6O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$ oder $C_2H_4\,(OH)_2$

Propylenalkohol $C_3H_8O_2$
Butylenalkohol $C_4H_{10}O_2$
Amylenalkohol $C_5H_{12}O_2$.

Von den dreiatomigen Alkoholen ist nur das bereits Seite 463 abgehandelte Glycerin $C_3H_8O_3 = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\} O_3$ oder $C_3H_5(OH)_3$ bekannt.

Methylalkohol (Holzgeist) CH_4O oder $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right.$.

Methyl. Das Methyl $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$ oder C_2H_6 ist das Radikal des Holzgeistes und anderer Methylverbindungen. Es wird erhalten 1) durch Elektrolyse der Essigsäure ($2\,C_2H_4O_2 = C_2H_6 + 2\,CO_2 + H_2$); 2) durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl und Wasser ($2\,(C_2H_5)_2J + H_2O + 4\,Zn = 4\,CH_3 + 2\,ZnJ_2 + \left.\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right\} O$); 3) durch Einwirkenlassen von Bariumsuperoxyd auf essigsaures Barium ($2\,BaO_2 + 2\,C_4H_6O_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Ba\end{matrix}\right\} O_2 + 2\,CH_3 + 2\,CO_2$). Es ist ein farb- und geruchloses Gas, das unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol ist und sich im zerstreuten Lichte mit Chlor verbindet. Sein spec. Gewicht = 1,036. Die Verbindung des Methyls mit Wasserstoff ist der Methylwasserstoff (Methylhydrür, Sumpfgas, Grubengas) CH_4 oder $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$. Verbindungen des Methyls kommen fertig gebildet in der Natur vor, so z. B. in dem Oele der *Gaultheria procumbens* (vergl. Seite 450).

Methyloxyd oder Holzäther. Das Methyloxyd, Methyläther, Methylenhydrat C_2H_6O oder $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\O\\CH_3\end{matrix}\right.$ ist ein farbloses Gas von brennendem, pfeffermünzähnlichem Geschmack, das bei — 36° tropfbar flüssig wird und als Flüssigkeit bei — 21° siedet; es löst sich in $^1/_{37}$ Volumen Wasser; in Alkohol, Holzgeist und Aether löst es sich

in weit grösserer Menge als in Wasser auf. Sein spec. Gewicht = 1,617. Dieser Körper bildet mit den Säuren eine den Aethylverbindungen analoge Reihe von zusammengesetzten Aethern und Aethersäuren. Das Methyloxyd wird durch Destillation von 1 Th. Holzgeist und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, und Auffangen des entweichenden Gases über Quecksilber erhalten.

Methylalkohol. Der Methylalkohol, (Methyloxydhydrat, Holzgeist, Methylenbihydrat) $CH_4O = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}\right.$ entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und ist in dem rohen Holzessig zu etwa 1 Proc. enthalten. In reiner Gestalt erhält man ihn durch Zersetzen des oxalsauren Methyls mittelst siedender Kalilösung. Er erscheint als dünnflüssiges, farbloses Liquidum von eigenthümlich geistigem Geruche, 0,814 spec. Gewicht und einem Siedepunkte von 60,5^0. Das spec. Gewicht des Dampfes ist 1,12. Angezündet brennt er mit wenig leuchtender Flamme. In chemischer Beziehung verhält sich der Holzgeist dem Weingeist analog. Bei der Oxydation durch Platinmohr oder durch Braunstein und Schwefelsäure giebt er Ameisensäure und Wasser, durch Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure bildet er Methyloxydschwefelsäure, die beim Erhitzen in Methyloxyd und Schwefelsäure zerfällt. Der Holzgeist bildet mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber oder Quecksilberoxyd zusammengebracht, kein Knallsilber oder Knallquecksilber (Unterschied vom Weingeist). Als Lösungsmittel verhält er sich dem Alkohol ähnlich.

Schwefelsaurer Methyläther. Schwefelsaurer Methyläther $\left.\begin{matrix} SO_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} O_2$ oder $(CH_3)_2SO_4$; wenn man 1 Th. Holzgeist mit 8—10 Th. Schwefelsäure destillirt, so erhält man ein Destillat, das aus einer ölartigen und einer wässerigen Flüssigkeit besteht. Wird die ölartige Schicht mit Wasser geschüttelt, um die Schwefelsäure zu entfernen, und darauf über Chlorkalium destillirt, so erhält man beim Abdampfen der Lösung das schwefelsaure Methyloxyd, eine ölartige, farblose, syrupartige Flüssigkeit von 1,23 spec. Gewichte, die bei + 138^0 siedet. Von kaltem Wasser wird diese Verbindung langsam, von siedendem schnell in Holzgeist und Holzätherschwefelsäure zersetzt. Das schwefelsaure Methyl kann man zur Darstellung anderer Methylverbindungen benutzen, mit Chlorcalcium erhitzt, giebt es Chlormethyl, mit benzoësaurem Kalium benzoësaures Methyl u. s. w.

Methylschwefelsäure.

Methylschwefelsäure $\left.\begin{matrix}SO_2\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $CH_3.H.SO_4$ bildet sich, wenn 1 Th. Methylalkohol mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure gemischt, das Gemenge mit kohlensaurem Barium neutralisirt und das Bariumsalz durch Schwefelsäure zersetzt wird. Sie krystallisirt in weissen Nadeln und verbindet sich mit allen Basen zu leicht löslichen Salzen.

Salpetersaurer Methyläther.

Salpetersaurer Methyläther $\left.\begin{matrix}NO_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ oder CH_3NO_3. Wenn man in einer Retorte 5 Th. Holzgeist, 5 Th. salpetersaures Kalium und 10 Th. Schwefelsäure mit einander mischt, so geht durch die bei der Mengung entstandene Wärme eine Flüssigkeit über, die durch wiederholtes Destilliren über Bleioxyd und Chlorcalcium gereinigt, ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Liquidum von 1,182 spec. Gewicht darstellt; es siedet bei 66°.

Oxalsaurer Methyläther.

Oxalsaurer Methyläther $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$. Man destillirt gleiche Theile Oxalsäure, Schwefelsäure und Holzgeist; aus dem Destillat setzen sich, wenn es der Luft zum Verdunsten ausgesetzt wird, schuppige Krystalle ab. Dieser Aether ist fest, farblos, krystallinisch, schmilzt bei $+53^0$ und siedet bei 161^0. In Wasser, Alkohol und Holzgeist ist er löslich. Mit Wasser zerfällt er in Oxalsäure und Holzgeist, mit Ammoniak in Holzgeist und Oxamid; Ammoniakgas darüber geleitet, bildet Oxamethylan.

Unter den übrigen Verbindungen des Methyloxydes ist besonders das salicylsaure Methyl zu erwähnen, das sich schon in der Natur im ätherischen Oele der *Gaultheria procumbens* (vergleiche Seite 450) vorfindet, ferner das saure oxyphensaure Methyl, das einen Hauptbestandtheil des Kreosots ausmacht.

Das Methyl verbindet sich ferner mit dem Chlor, Jod, Brom, Fluor, Schwefel und Cyan zu Körpern, welche den Aethylverbindungen durchaus analog sind. So erhält man z. B. das Schwefelmethyl-Sulfhydrat (Methylmercaptan) CH_4S oder $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}S$, wenn man Schwefelkaliumsulfhydrat mit schwefelsaurem Methyl der Destillation unterwirft. Diese Verbindung wirkt wie die entsprechende Aethylverbindung, das Mercaptan, auf Quecksilberoxyd ein und bildet ein Methylmercaptid $\left.\begin{matrix}CH_3\\Hg\end{matrix}\right\}S$, das sich in Alkohol löst und beim

Erkalten der heissen, concentrirten Lösung in weissen Blättchen ausscheidet. Das Metylcyanür CH_3, CN ist identisch mit dem Acetonitril; es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 77⁰ siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Das Methylbromür (Brommethyl) CH_3Br, durch Einwirken von Brom und Phosphor auf Holzgeist erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit, die sich etwas im Wasser und leicht im Holzgeist, Weingeist und Aether löst. Es hat einen durchdringenden ätherischen Geruch, siedet bei + 13⁰, hat 1,664 spec. Gewicht und behält seine vollkommene Flüssigkeit noch bei — 35,5⁰. Das Methyljodür (Jodmethyl) CH_3J, analog dem Methylbromür dargestellt, ist ein farbloses, neutrales, mit Wasser nicht mischbares Liquidum, das bei — 35,4⁰ noch nicht erstarrt, stechend ätherisch riecht, bei 43,8⁰ siedet und ein spec. Gewicht von 2,19 hat. Es lässt sich schwierig entzünden und verbrennt unter Entwickelung violetter Joddämpfe. In Wasser ist es sehr wenig löslich, leicht löslich in Holzgeist, Weingeist und Aether. Methylbromür und -jodür geben mit Ammoniak zusammengebracht Methylamin, gebunden an Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Das Jodmethyl bildet sich auch aus dem Kreosot beim Behandeln desselben mit Jodwasserstoff.

Metallverbindungen des Methyls.

Das Methyl lässt sich mit Zink, Antimon, Arsen und anderen Metallen reinigen. Von diesen Verbindungen seien zunächst die Arsenmethyl- oder Kakodylverbindungen angeführt.

Arsendimethyl.

Das Arsendimethyl oder Kakodyl $\left\{\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ As(CH_3)_2 \end{matrix}\right.$ bildet sich als Oxyd, wenn gleiche Theile essigsaures Kalium und arseniger Säure der trocknen Destillation unterworfen werden. Im reinen Zustande erhält man es durch Zersetzen des Chlorkakodyls mit metallischem Zink. Es ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, das sich an der Luft von selbst entzündet und zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure verbrennt. Es siedet bei 170⁰ und erstarrt bei — 6⁰ zu einer eisähnlichen Masse. Das Kakodyl verbindet sich gleich dem Kalium direct mit Sauerstoff und bildet das Kakodyloxyd $C_4H_{12}As_2O_2$ und die Kakodylsäure $As(CH_3)_2 \begin{matrix} O \\ H \end{matrix}\Big\} O$; eben so verbindet sich das Kakodyl auch mit den übrigen negativen Elementen. Wenn man Kakodyl über metallischem Quecksilber bis auf 400 — 500⁰ erhitzt, so zerfällt es in Arsen, Methylwasserstoff und Elaylgas.

Kakodyloxyd. Das Kakodyloxyd, Alkarsin oder Cadet's rauchende Flüssigkeit $\left.\begin{matrix}2(CH_3)As\\2(CH_3)As\end{matrix}\right\}O_2$ erscheint als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die ungefähr bei 150° siedet und bei — 23° zu weissen Schuppen erstarrt. Ihr spec. Gewicht = 1,46. Das Kakodyloxyd besitzt einen furchtbaren durchdringenden Geruch, der dem des Arsenikwasserstoffgases ähnlich ist; es löst sich leicht im Alkohol und Aether, aber nicht im Wasser. Man erhält das Kakodyloxyd, indem man gleiche Theile arsenige Säure und essigsaures Kalium aus einer Retorte destillirt, und die sich bei der Destillation entwickelnden Gasarten durch ein Ableitungsrohr ins Freie führt. In der Vorlage finden sich drei Schichten, von denen die mittlere aus Kakodyloxyd besteht. Sie wird mittelst eines Hebers von den beiden andern Flüssigkeiten getrennt und durch Auflösen in Alkohol, Abscheiden aus dieser Lösung durch Wasser, Entwässern durch Chlorcalcium und Destilliren in einer sauerstofffreien Atmosphäre gereinigt. An der Luft entzündet sich das Kakodyloxyd von selbst, und verbrennt unter Verbreitung weisser, dicker Dämpfe. Der charakteristische Geruch des Kakodyloxydes wird benutzt, um die Gegenwart der arsenigen Säure (siehe Seite 158) und die der Essigsäure (siehe Seite 497) nachzuweisen.

Kakodylsäure. Die Kakodylsäure oder das Alkargen $As(CH_3)_2\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$ bildet im reinen Zustande farblose, an feuchter Luft zerfliessliche Krystalle, die ohne Geruch sind, schwach sauer reagiren, bei 200° ohne Zersetzung schmelzen, bei höherer Temperatur aber sich zersetzen. Sie löst sich im Wasser und wasserhaltigen Weingeist in allen Verhältnissen, sehr wenig im Alkohol, nicht aber im Aether. Sie ist eine der beständigsten organischen Verbindungen. — Man stellt sie dar, indem man Kakodyloxyd unter Wasser mit Quecksilberoxyd zusammenbringt; es bildet sich metallisches Quecksilber und kakodylsaures Quecksilberoxyd, das mit Kakodyloxyd zersetzt wird. Durch Auflösen und Umkrystallisiren vermittelst Alkohol erhält man die Säure rein. Die Kakodylsäure verbindet sich mit Basen.

Zinkmethyl. Das Zinkmethyl $(CH_3)_2Zn$, als Nebenproduct beim Zersetzen des Jodäthyls mit Zink erhalten, erscheint als eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruche, entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt mit glänzender, grünlicher Flamme. Es zersetzt das Wasser eben so heftig als das Kalium und

wird dabei in Methylwasserstoff und in Zinkhydroxyd übergeführt $(CH_3)_2Zn + 2H_2O = 2CH_4 + Zn(OH)_2$.

Stibmethyl. Das Stibmethyl (Antimontrimethyl) $C_3H_9Sb = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Sb$, durch Destillation von Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand erhalten, ist eine farblose, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, ist im Wasser unlöslich, im Weingeist schwerlöslich, im Aether leicht löslich; an der Luft entwickelt es dicke, weisse Dämpfe, entzündet sich dann und verbrennt mit weisser Flamme. Ausser dem Stibmethyl bildet sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antimonkalium eine weisse krystallinische Masse, welche nicht Jodstibmethyl ist, sondern die Zusammensetzung $(CH_3)_4$, SbJ hat. Sie heisst Jodstibmethylium; mit Silberoxyd behandelt bildet sich Jodsilber und die Flüssigkeit enthält das Stibmethyliumhydrat $\left.\begin{matrix}Sb(CH_3)_4\\H\end{matrix}\right\}O$. Dieses ist eine sehr starke Base, die sehr ätzend wirkt, im Wasser und Weingeist sich leicht, im Aether nicht löst, nur wenig flüchtig ist, jedoch an einem über die Lösung hinweggeführten, mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe weisse Nebel bildet, Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und sich dem Kaliumhydroxyd äusserst ähnlich verhält. Die Salze des Stibmethylium scheinen isomorph mit den entsprechenden Kaliumsalzen zu sein.

Auf ähnliche Weise wie mit dem Arsen, Antimon und Zink verbindet sich das Methyl mit dem Zinn (Stannmethyl) und andern Metallen.

Aethylalkohol (Weingeist) C_2H_6O oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.OH\end{matrix}\right.$

Aethyl. Das Aethyl C_4H_{10} oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ ist das sogenannte oder vermeintliche Radikal des Weingeistes (Aethylalkohols) und der Aethylverbindungen. Es ist ein farb- und geruchloses Gas von ätherartigem Geruche, das mit stark leuchtender, weisser Flamme verbrennt und ein spec. Gewicht von 2,046 hat. Bei — 18° wird es noch nicht flüssig, aber bei einem Drucke von $2^1/_4$ Atmosphären

lässt es sich schon bei + 3° C. zu einem farblosen, durchsichtigen, leicht beweglichen Liquidum condensiren. Sein Siedepunkt scheint demnach bei 23° zu liegen. Es ist unlöslich im Wasser, sehr leicht löslich im Alkohol. Es steht unter den einfachen Radikalen wohl dem Wasserstoff am nächsten. Man erhält es beim Zusammenbringen von Jodäthyl mit Zink:

$$2\,C_2H_5J + Zn = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} + ZnJ_2$$

von dem frei gewordenen Aethyl wird aber gleichzeitig ein Theil in gleiche Volumina ölbildendes Gas und Aethylwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} = C_2H_4 + C_2H_6$$

zersetzt.

Aethylwasserstoff. Der Aethylwasserstoff (Aethylhydrür) $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ bildet sich bei Einwirkung von Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser oder durch Einwirkung von Wasser auf Zinkäthyl. Farbloses und geruchloses Gas, welches bei — 18° noch nicht flüssig wird. Spec. Gewicht = 1,07. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure ist ohne alle Einwirkung.

Aethyloxyd. Der Aether (Aethyläther, Aethyloxyd) $C_4H_{10}O$ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ oder $O\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ findet sich in allen Verbindungen, die durch die Einwirkung der Säuren auf Alkohol entstehen und mit dem Namen der Aetherarten belegt werden. Der Aether bildet sich 1) durch Destillation von Alkohol mit entweder feuerbeständigen oder schwer zu verflüchtigenden Säuren, wie mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder Arsensäure, oder Chlorzink, Chlorzinn und Fluorbor; oder 2) in Verbindung mit Säuren entweder durch Vermischen oder durch Destilliren derselben mit Alkohol; die im ersteren Falle entstehenden Verbindungen bestehen aus 1 Molekül Aether und 1 Molekül der angewendeten Säure und sind als wirkliche Salze, als Aethylsalze (Naphten) zu betrachten; so ist z. B. der Essigäther (essigsaures Aethyl) $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ ganz analog dem essigsauren Kalium $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$. Die Aethersäuren entsprechen in ihrer Zusammensetzung den sauren Salzen der mehrbasischen Säuren, so ist die

Aetherschwefelsäure (saures schwefelsaures Aethyl $H . C_2H_5 . SO_4$ analog zusammengesetzt dem zweifach-schwefelsauren Kalium $HKSO_4$. Gewisse Säuren können erst unter Mitwirkung von Schwefelsäure mit Alkohol Aetherarten bilden, wie z. B. Essigsäure und Citronensäure; andere wieder nur unter Vermittelung der Salzsäure, indem man die organische Säure in Alkohol löst und einen Strom von salzsaurem Gas in die Lösung leitet, wie z. B. Hippursäure und Benzoësäure. Bringt man Alkohol mit einer Wasserstoffsäure, z. B. mit Salzsäure zusammen, so bildet sich eine dem Aethyloxyd analog zusammengesetzte Verbindung, in welcher der Sauerstoff durch den Salzbilder ersetzt ist; also z. B. Chloräthyl C_2H_5Cl.

Eigenschaften des Aethers. Der Aether bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich durchdringendem Geruche und Geschmacke. Er siedet bei + 35°, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell und bewirkt dadurch bedeutende Temperaturerniedrigung. Sein spec. Gewicht = 0,728, seine Dampfdichte = 2,565. Enthält er, wie der gewöhnliche Aether, etwas Wasser, so scheiden sich bei — 31° kleine, krystallinische Blättchen aus ihm ab; bei — 44° erstarrt er zu einer weissen, festen Masse. Bei Gegenwart von Sauerstoff wird der Aether leicht entzündet und verbrennt mit hellleuchtender und russender Flamme. Aetherdampf mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoff gemengt, explodirt beim Entzünden heftig. Verbrennt der Aether bei nicht hinreichendem Luftzutritt, wie in der Glühlampe, so verwandelt er sich in acetylige Säure. Leitet man Aetherdampf durch eine glühende Röhre, so bilden sich Aldehyd, Leuchtgas und Grubengas. Aether ist mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar. Ein Gemenge von 1 Th. Aether mit 3 Th. Alkohol bildet Hoffmann's Tropfen (*Spiritus aethereus*). Ein Theil Aether löst sich in 9 Theilen Wasser, umgekehrt nehmen 36 Theile Aether einen Theil Wasser auf. Der Aether löst Schwefel, Phosphor, Kautschuk, Jod, Brom, gewisse Chloride, organische Säuren, Fette, Oele, Harze, Wachs und einige organische Basen. Man benutzt den Aether häufig bei der Analyse von Pflanzen und Thierstoffen, um die genannten, in Aether löslichen Körper von den unlöslichen zu trennen.

Darstellung des Aethers. Obgleich der Aether sich bei der Behandlung des Alkohols mit fast allen Säuren, mit gewissen Chlormetallen u. s. w. bildet, so wendet man doch zur Darstellung von reinem Aether Alkohol und Schwefelsäure an. Man mengt zu diesem Zwecke 5 Theile Alkohol mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure vorsichtig mit

einander, und bringt das Gemenge in eine tubulirte Retorte, die damit höchstens zur Hälfte angefüllt sein darf. Mittelst eines durchbohrten Korkes führt man durch den Tubulus der Retorte eine gebogene Glasröhre, die mit dem Hahn eines Behälters, der mit Alkohol angefüllt ist, in Verbindung steht. Nachdem die Retorte in eine passende Feuerung gestellt und eine Vorlage, durch deren Tubulus eine gebogene Glasröhre in ein Gefäss mit Wasser führt, vorgelegt worden ist, bringt man durch allmälig verstärktes Feuer den Inhalt der Retorte ins Sieden und lässt in dem Verhältnisse, als in die Vorlage Aether und Wasser übergeht, Alkohol aus dem Behälter in die Retorte nachfliessen, bis ungefähr 45 Theile Alkohol übergegangen sind. Der rohe Aether muss rectificirt werden, weil er schweftige Säure, Alkohol und Wasser enthält. Um die schweflige Säure zu entfernen, bedient man sich eines Zusatzes von Braunstein, Bleisuperoxyd oder chromsaurem Kalium. Den Alkohol entfernt man durch Schütteln mit Wasser und das Wasser endlich durch Rectification des Aethers über gebranntem Kalk und zuletzt über Chlorcalcium.

Theorie der Aetherbildung.

Früher nahm man nun an, dass der Aether sich aus dem Alkohol dadurch bilde, dass die Schwefelsäure dem Alkohol ein Molekül Wasser entzöge, denn:

$$2(C_2H_6O) - H_2O = C_4H_{10}O.$$

Diese Erklärung war aber keineswegs genügend, da selbst verdünnte Schwefelsäure, die nicht mehr Wasser entziehend wirkt, Alkohol in Aether umzuwandeln vermag, ausserdem sich aber auch noch mancherlei Nebenproducte bildeten. Der Vorgang bei der Aetherbildung wurde später in folgender Weise aufgeführt: Wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Alkohol mischt, so bildet sich Aetherschwefelsäure und Wasser. Diese Aetherschwefelsäure hat nun die Eigenschaft, bei einer Temperatur von 140° in Aether, Schwefelsäure und Wasser zu zerfallen; Aether und ein Theil des bei der Bildung der Aetherschwefelsäure ausgeschiedenen Wassers geht über, während wasserhaltige Schwefelsäure zurückbleibt. Diese letztere Säure ist noch fähig, mit einer grossen Alkoholmenge Aetherschwefelsäure zu bilden, die sich wieder beim Erhitzen zersetzt, bis endlich die in der Retorte zurückbleibende Schwefelsäure so verdünnt ist, dass die darin noch enthaltene Aetherschwefelsäure beim Zersetzen keinen Aether, sondern Alkohol giebt. Es hat sich herausgestellt, dass auch diese Ansicht irrig ist.

Nach der gegenwärtig herrschenden Aethertheorie ist Aether das Umsetzungsproduct zwischen Aetherschwefelsäure und Alkohol:

$$\underbrace{H(C_2H_5)SO_4}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}_{\text{Aether}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure.}}$$

Letztere bildet mit dem Alkohol von neuem Aetherschwefelsäure, die mit neuen Mengen von Alkohol sich zu Aether und Schwefelsäure umsetzt.

Wenn man Kalium mit wasserfreiem Alkohol zusammenbringt, so entsteht Kaliumalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O$, durch Behandeln dieser Verbindung mit Jodäthyl bildet sich Aether:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O + C_2H_5J = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + KJ.$$

Durch Destillation eines Gemenges von ätherschwefelsaurem Kalium mit essigsaurem Kalium bildet sich schwefelsaures Kalium und Essigäther:

$$\underbrace{K(C_2H_5)SO_4}_{\text{Aetherschwefels. Kalium}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O}_{\text{Essigs. Kalium}} = \underbrace{K_2SO_4}_{\text{Schwefels. Kalium}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}_{\text{Essigäther.}}$$

Die Bildung des Alkohols aus Aether, indem man essigsauren Aether mit Kaliumhydroxyd behandelt, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}_{\text{Essigsaurer Aether}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Kaliumhydroxyd}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O}_{\text{Essigsaures Kalium.}}$$

Eine Hauptstütze findet die moderne Aethertheorie in der Existenz der sogenannten **zusammengesetzten Aether** oder **Ester**, welche durch doppelte Zersetzung der ätherschwefelsauren Salze und anderer Salze der Aethersäuren unter Mitwirkung der Wärme entstehen und zu betrachten sind als Wasser, in welchem die beiden Atome Wasserstoff durch zwei verschiedene Alkoholradikale ersetzt worden sind, so z. B. der Aethylmethyläther $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}O$.

Verbindungen des Aethers mit Säuren.

Der **Aether** verhält sich gegen Säuren als Base

und erzeugt mit denselben die neutralen Aethylsalze (Naphten) und die sauren (Aethersäuren). Unter den Naphten sind besonders hervorzuheben: das essigsaure Aethyl, das salpetersaure, ameisen-, oxal- und kohlensaure, an die sich das neutrale schwefelsaure und phosphorsaure Aethyl anschliessen. Unter den Aethersäuren sind die wichtigeren: die Aetherschwefelsäure, die Aetherphosphorsäure und die Xanthogensäure.

Aethylalkohol. Der Aethylalkohol, Alkohol oder Weingeist C_2H_6O oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\,.\,OH\end{matrix}\right.$ wird bei den Producten der Gährung abgehandelt. Bringt man Kalium mit Alkohol zusammen, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung Aethyloxyd-Kali (Kaliumalkohol) $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O$ in Gestalt einer weissen, sehr trocknen, geruchlosen, ätzenden Masse, welche in Wasser gelöst augenblicklich in Alkohol und Kaliumhydroxyd zerfällt.

Essigsaures Aethyl. Das essigsaure Aethyl oder der Essigäther (*Aether aceticus*) $C_4H_8O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ ist eine farblose neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, höchst angenehmem Geruche, von 0,900—0,904 spec. Gewicht, deren Siedepunkt bei 74° liegt, sich in 8 Theilen Wasser löst und mit Alkohol in jedem Verhältniss gemischt werden kann. Man stellt diese Verbindung am zweckmässigsten dar, indem man Essigsäure und Aether im nascirenden Zustande zusammentreten lässt, wie es bei der Destillation von einem essigsauren Salze (wie z. B. essigsaurem Natrium) mit Alkohol und Schwefelsäure geschieht.

Salpetrigsaures Aethyl. Das salpetrigsaure Aethyl oder der Salpeteräther $C_2H_5NO_2$ oder $\left.\begin{matrix}NO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ ist eine blassgelbe Flüssigkeit von angenehmem Apfelgeruch und süsslich brennendem Geschmacke. Sie ist sehr flüchtig und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich nur wenig im Wasser, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Alkohol. — Man erhält diese Naphta, indem man auf 8 Th. rauchende Salpetersäure, 4 Th. Wasser, und auf dieses wiederum 9 Th. Alkohol mit der Vorsicht giesst, dass sich diese drei Flüssigkeiten nicht mischen. Nach Verlauf von 48—60 Stunden sind nur noch zwei Schichten übrig; die obere ist salpetrigsaures Aethyl. Sie wird durch Schütteln mit Wasser vom Alkohol, und

darauf durch Behandeln mit Chlorcalcium vom Wasser befreit. — Ein Gemenge dieser Naphta mit Alkohol ist der officinelle *Spiritus aetheris nitrosi*, der durch Destillation von Alkohol und Salpetersäure erhalten wird; er enthält ausser Salpeteräther Aldehyd, das an der Luft sich zu Essigsäure oxydirt, daher seine saure Reaction.

Ameisensaures Aethyl.

Das ameisensaure Aethyl oder der Ameisenäther $C_3H_6O_2$ oder $\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ wird durch Destillation von starker Ameisensäure mit Alkohol gewonnen; es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Pfirsichgeruch, die mit Alkohol gemischt in dem Ameisenspiritus (*Spirit. formicarum*) enthalten ist.

Oxalsaures Aethyl.

Das oxalsaure Aethyl $C_6H_{10}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ bildet eine farblose ölartige Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche, die sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischt und durch Wasser und Alkalien leicht in Alkohol und Oxalsäure zerlegt wird. Siedepunkt bei 185°. Spec. Gewicht = 1,093. Man erhält diese Verbindung durch Destillation von Oxalsäure, Alkohol und Schwefelsäure.

Buttersaures Aethyl.

Das buttersaure Aethyl (Butteräther, Buttersäureäther) $C_6H_{12}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 9,901 spec. Gewicht, die angenehm und ananasähnlich riecht, sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol löst und bei 112° siedet. Man erhält es durch Destillation einer Mischung von buttersaurem Kalium, Alkohol und Schwefelsäure.

Kohlensaures Aethyl.

Das kohlensaure Aethyl oder der Kohlensäureäther $C_5H_{10}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 126° siedende Flüssigkeit von brennend gewürzhaftem Geschmacke, die sich nicht im Wasser, leicht im Alkohol und Aether löst. Spec. Gewicht = 0,97. Die Verbindung bildet sich, indem man zu Oxaläther so lange Natrium setzt, bis selbst bei erhöhter Temperatur keine Entwickelung von Kohlenoxydgas mehr beobachtet wird. Beim Behandeln der zurückbleibenden Masse mit Wasser scheidet sich der Kohlensäureäther ab. Auch durch Zersetzen von kohlensaurem Silberoxyd mit Aethyljodür lässt sich der Kohlensäureäther erhalten.

Schwefelsaures Aethyloxyd.

Das neutrale schwefelsaure Aethyl oder der Schwefelsäureäther $(C_2H_5)_2SO_4$ oder $\left.\begin{matrix}SO_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ ist eine ölartige, farblose, dem Pfeffermünzöl ähnlich riechende Flüssigkeit von 1,120 spec. Gewicht, welche auf Papier Fettflecken macht, die nach einiger Zeit wieder verschwinden, und nur mit der grössten Vorsicht und in einem Strome von Kohlensäure unzersetzt überdestillirt werden kann. Man erhält diese Verbindung durch Zuleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Aether, Schütteln der entstehenden syrupdicken Flüssigkeit mit Aether und Wasser, Abnehmen der oberen Schicht, Schütteln derselben mit Kalkmilch, Waschen mit Wasser, Filtriren, Verdampfen des Aethers, abermaliges Waschen der zurückbleibenden Flüssigkeit und Trocknen im luftleeren Raume.

Phosphorsaures Aethyloxyd.

Das neutrale phosphorsaure Aethyl $(C_2H_5)_3PO_4$ oder $\left.\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$ wird durch die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol, oder bei der Zersetzung von biätherphosphorsaurem Blei $\left.\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_3$ durch die Hitze erhalten. Es bildet eine wasserhelle, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 142^0 siedet.

Die Aethersäuren. Aetherschwefelsäure.

Die Aetherschwefelsäure, Weinschwefelsäure oder saures schwefelsaures Aethyl $C_2H_5 \cdot H \cdot SO_4$ oder $\left.\begin{matrix}SO_4\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von saurem Geschmack, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt, und beim Erhitzen je nach dem Grade ihrer Verdünnung in Aether, Wasser und Schwefelsäure oder Alkohol und Schwefelsäure zerfällt. Man erhält die Aetherschwefelsäure, indem man 2 Th. Alkohol vorsichtig mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure mengt, das Gemenge, das aus Aetherschwefelsäure, Schwefelsäure und unverändertem Alkohol besteht, mit Wasser verdünnt und dann vollständig mit kohlensaurem Barium sättigt. Die vom schwefelsauren Barium abfiltrirte, ätherschwefelsaures Barium in Lösung enthaltende Flüssigkeit wird genau mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die filtrirte verdünnte Lösung von Aetherschwefelsäure unter der Luftpumpe über Schwefelsäure so lange stehen gelassen, bis sie ein spec. Gewicht von 1,319

angenommen hat. Sie entsteht auch, indem man Aethylen (C_2H_4) von concentrirter Schwefelsäure absorbiren läst. Wird sie mit Wasser verdünnt und die Mischung der Destillation unterworfen, so geht Alkohol über (Bildung von Alkohol aus Steinkohlengas). — Die Aetherschwefelsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen. Die allgemeine Formel dieser Salze ist $C_2H_5 . R . SO_4$. Sie sind im Wasser löslich; durch längeres Kochen ihrer Lösungen werden sie in Alkohol und zweifach schwefelsaures Salz zerlegt. Die meisten krystallisiren mit 1 Molekül Wasser. Die Aetherschwefelsäure ist mit Alkohol gemischt in dem *Elixir. acidum Halleri* der Pharmaceuten enthalten.

Aetherphosphorsäure. Die Aetherphosphorsäure oder das saure phosphorsaure Aethyl $C_2H_5 . H_2 . PO_4$ oder $\left.\begin{matrix}PO\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\} O_3$ bildet sich durch die Einwirkung der concentrirten Phosphorsäure auf absoluten Alkohol und wird aus dem Bariumsalze durch Zersetzen mit Schwefelsäure oder aus dem Bleisalze durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Sie erscheint entweder als syrupdicke Flüssigkeit oder in Gestalt kleiner, glänzender Krystalle; sie ist weit beständiger als die Aetherschwefelsäure und zerfällt beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung weit schwieriger in Alkohol und Phosphorsäure. — Bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkohol bildet sich ausser der Aetherphosphorsäure noch Biätherphosphorsäure $\left.\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\} O_3$ und das oben angeführte neutrale phosphorsaure Aethyl.

Xanthogensäure. Die Xanthogensäure, Aetherschwefelkohlensäure oder Aethylsulfocarbonsäure $C_2H_6S_2O$ ist der Aethersäure analog zusammengesetzt. Sie erscheint als farblose, ölartige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und sehr übelriechend ist, sauer adstringirend und bitter schmeckt, anfangs Lakmuspapier röthet und darauf bleicht. Bei einer Temperatur von 24° zerlegt sie sich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. — Man stellt diese Säure dar, indem man 1 Th. Kaliumhydroxyd in 6 Th. absolutem Alkohol auflöst und nach und nach Schwefelalkohol hinzusetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Bei 0° krystallisirt aus dieser Flüssigkeit das xanthogensaure Kalium in Gestalt gelblicher Nadeln heraus, aus deren Lösung man durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure die freie Säure als ölartige Flüssigkeit ausfällt, die durch Waschen mit

Wasser gereinigt wird. Das Kupfersalz der Xanthogensäure erscheint in schönen gelben Flocken, daher der Name dieser Säure. Bei der trockenen Destillation der xanthogensauren Salze erhält man neben anderen Producten auch Mercaptan.

Verbindungen des Aethers mit Halogenen. Von diesen Verbindungen seien angeführt das Chloräthyl, das Brom- und Jodäthyl, das Schwefeläthyl und dessen Verbindung mit Schwefelwasserstoff: das Mercaptan und endlich das Cyanäthyl.

Chloräthyl. Das Chloräthyl oder der leichte Salzäther C_2H_5Cl ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem, etwas knoblauchartigem Geruche, die schon bei $+ 11^0$ siedet und daher bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Spec. Gewicht = 0,874. Das Chloräthyl löst sich in 24 Th. Wasser und ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar; angezündet brennt der Dampf mit grünumgrenzter Flamme. Durch ätzende Alkalien wird es in Alkohol und Chlormetall zerlegt. Mit Kalikalk erhitzt bildet es Aethylen. Man stellt es dar, indem man Alkohol durch Salzsäuregas sättigt und die Lösung im Wasserbade destillirt ($C_2H_6O + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$) oder indem man Alkohol auf Chlorphosphor einwirken lässt ($5 C_2H_6O + PCl_5 = 5 C_2H_5Cl + H_3PO_4 + H_2O$). Durch Destillation von Alkohol, Schwefelsäure, Braunstein und Kochsalz erhält man einen ölartigen Körper, den sogenannten schweren Salzäther, der von wechselnder Zusammensetzung ist und wesentlich aus Chloräthyl, gechlortem Chloräthyl, Chloral und Chlorkohlenstoff besteht. Mit Alkohol gemischt bildet er den *Spiritus aetheris chlorati* (von 0,838—0,892 sp. Gew.) Durch die Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl entstehen Körper, die genau so zusammengesetzt wie das Chloräthyl selbst sind, nur dass das Chlor stufenweise an die Stelle des Wasserstoffs getreten ist. nämlich $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_3Cl_3$, $C_2H_2Cl_4$, C_2HCl_5, C_2Cl_6. Das Aethylenchlorid (Chlorelayl, holländische Flüssigkeit, *Aethylenum chloratum*) $C_2H_4Cl_2$ ist in der neueren Zeit als Betäubungsmittel anstatt des Chloroforms vorgeschlagen worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,27 spec. Gewicht, bei 85^0 siedend und kaum in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether löslich.

Brom- und Jodäthyl. Das Bromäthyl C_2H_5Br und das Jodäthyl C_2H_5J erhält man durch Destillation von Phosphor, Aether, Brom oder Jod. Indem der Phosphor dem Aether den Sauerstoff entzieht und sich mit demselben verbindet, treten Brom und Jod an dessen Stelle. Das Bromäthyl (Aethylbromür, Bromwasserstoffäther) ist

eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem ätherartigem Geruch und Geschmack, siedet bei 41°; spec. Gewicht = 1,473; Ammoniak verwandelt es nach und nach in Aethylamin und Bromwasserstoffsäure:

$$\underbrace{C_2H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} + NH_3 = \underbrace{C_2H_7N}_{\text{Aethylamin.}} + HBr$$

Das Jodäthyl (Aethyljodür, Jodwasserstoffäther) siedet bei 72°; spec. Gewicht = 1,97. In Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Das Jodäthyl zerfällt mit metallischem Zink zusammengebracht in Aethyl und Jodzink; Blei, Arsenik und Zink zersetzen das Jodäthyl ebenfalls leicht. Antimonkalium bildet damit Stibäthyl (Antimonäthyl) und Jodkalium, Arsennatrium bildet Arsenäthyl. Ammoniak verwandelt das Jodäthyl in Aethylamin und Jodwasserstoffsäure. Jodäthyl und Silberoxyd mit einander erhitzt verwandeln sich in Aether und Jodsilber. Das Jodäthyl findet seit einigen Jahren zur Darstellung von Anilinviolett und von Jodgrün massenhaft Anwendung.

Schwefeläthyl. Das Einfach-Schwefeläthyl oder Aethylsulfuret $C_4H_{10}S$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ wird durch gegenseitige Zerlegung von Schwefelkalium mit Chloräthyl erhalten; man löst Schwefelkalium in Alkohol und leitet in die Lösung Chloräthyldampf bis zur Sättigung. Aus dem Destillat wird durch Wasser das Schwefeläthyl als leicht bewegliche Flüssigkeit von widrigem und durchdringendem Geruch ausgeschieden, die sich nur wenig in Wasser löst, sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt, und angezündet mit blauer Flamme unter Entwickelung von schwefliger Säure brennt. Siedepunkt 73°; spec. Gewicht = 0,825. — Das Schwefeläthyl verbindet sich mit Schwefelwasserstoff zu einer gepaarten Säure, der Aethylschwefelwasserstoffsäure, dem Aethylsulf-

Mercaptan. hydrat oder Mercaptan $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$. Diese interessante Zusammensetzung des Alkohols, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt worden ist. Das Mercaptan bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem knoblauchartigem Geruche und Geschmacke, löst sich nur wenig im Wasser, wohl aber im Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Ihr spec. Gewicht ist = 0,842; ihr Siedepunkt bei 63°. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Mit mehreren Metalloxyden zusammengebracht, wird der Wasserstoff des Mercaptans durch Metall

ersetzt, und es scheidet sich Wasser aus. Die neuentstandene Verbindung ist ein Sulfosalz. Mit Quecksilberoxyd giebt das Mercaptan augenblicklich die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Hg\end{matrix}\right\}S$ (daher auch der Name Mercaptan, von *mercurium captans*); die so entstandene Verbindung bezeichnete der Entdecker Zeise mit dem Namen Mercaptid. Man stellt das Mercaptan dar, indem man Chloräthyldampf durch eine Auflösung von Kaliumsulfhydrat leitet und destillirt $\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + C_2H_5Cl = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + KCl\right)$, oder ätherschwefelsaures Kalium mit Kaliumsulfhydrat destillirt.

$$\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2\right).$$

Cyanäthyl. Das Cyanäthyl (Cyanäther, Propionitril, Metacetonitril) C_2H_5, CN wird dargestellt 1) durch Erhitzen von ätherschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium ($H . C_2H_5 . SO_4 + KCN = K_2SO_4 + C_2H_5,CN$); 2) durch die Einwirkung von Jodäthyl auf eine alkoholische Lösung von Cyankalium ($C_2H_5J + KCN = C_2H_5, CN + KJ$); 3) durch Destillation von propionsaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure $\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\NH_4\end{matrix}\right\}O - 2H_2O = C_2H_5, CN\right)$. Das Cyanäthyl erscheint als eine farblose, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit, die bei 82° siedet und durch Alkalien nicht wie die anderen Cyanverbindungen zerlegt wird. Spec. Gewicht = 0,787. Das Cyanäthyl ist zu betrachten als das Nitril der Propionsäure (Metacetonsäure). Mit Kaliumhydroxyd gekocht zerfällt es in Ammoniak und Propionsäure (vergl. Seite 499):

$$\underbrace{C_2H_5, CN}_{\text{Cyanäthyl}} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\K\end{matrix}\right\}O}_{\text{Propionsaures Kalium.}} + NH_3$$

Durch Kalium wird das Cyanäthyl in Cyankalium und in eine organische Base, das Cyanäthin $C_9H_{15}N_3$ zerlegt.

Zersetzungsproducte der Aetherschwefelsäure. Wenn man Aetherschwefelsäure oder ein trocknes ätherschwefelsaures Salz der Destillation unterwirft, so erhält man unter anderen Zersetzungsproducten eine

ölartige Flüssigkeit, die sich leicht durch hinzugebrachtes Wasser ausscheidet. Diese Verbindung ist das sogenannte schwere Weinöl, das man als eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Aethyl mit schwefelsaurem Aetherin betrachten kann. Das schwere Weinöl ist dickflüssig, von 1,135 spec. Gewicht und aromatischem, kühlendem Geschmacke. Im wasserfreien Zustande kann es unzersetzt überdestillirt werden. Dieselbe Verbindung bildet sich in geringer Menge auch bei der Darstellung des ölbildenden Gases, und beim Mischen von Aether oder absolutem Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure.

Wenn man das schwere Weinöl mit Wasser zusammenbringt und das Gemenge gelinde erhitzt, so zerlegt sich das schwere Weinöl, es bildet sich Aetherschwefelsäure, die sich im Wasser löst, während sich auf der Oberfläche eine ölartige leichte Flüssigkeit ausscheidet. Diese Flüssigkeit ist das leichte Weinöl oder Aetheröl C_2H_4. Es siedet bei 280°. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich in der Kälte eine campherähnliche Substanz von der nämlichen Zusammensetzung, der Weinölcampher oder das Aetherin ab, welcher bei 110° schmilzt und bei 260° sublimirt.

Weinölcampher oder Aetherin.

Aethion- und Isäthionsäure.

Wenn man Aether oder absoluten Alkohol von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren lässt, so erhält man Weinöl, Aetherschwefelsäure und Aethionsäure, die sich aber zerlegen und Isäthionsäure bilden. Die aus dem Barytsalze abgeschiedene Säure ist von stark saurem Geschmack und ist zu den stärkeren Säuren zu rechnen. Weder sie noch ihre Salze werden beim Kochen zersetzt. Sie hat die Formel $C_2H_6SO_4 = \left.\begin{matrix} SO_2 \,.\, C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Das isäthionsaure Ammoniak erscheint in weissen, deutlichen Oktaëdern, welche bei 230° unter Wasserverlust in Taurin übergehen:

$$\underbrace{C_2H_5(NH_4)SO_4}_{\text{Isäthionsaures Ammoniak.}} - H_2O = \underbrace{C_2H_7NSO_3}_{\text{Taurin.}}$$

Wenn sich die Isäthionsäure im Augenblick ihres Freiwerdens mit Schwefelsäure vereinigt, so entsteht die Aethionsäure $C_2H_6S_2O_7$; man kennt sie nur in der wässerigen Lösung und in Verbindung mit Basen. Wenn man die wässerige Lösung erwärmt, so zerfällt die Aethionsäure in Isäthionsäure und Schwefelsäure. Nach Regnault bildet sich, wenn ein Gemenge von Schwefelsäure mit

Alkohol oder Aether so lange erhitzt wird, als sich noch ölbildendes Gas entwickelt, eine mit der Aethionsäure isomere Säure, die Althionsäure.

Verbindungen des Aethyls mit Metallen. Das Stibäthyl (Antimontriäthyl) $(C_2H_5)_3, Sb = C_6H_{15}Sb$ entsteht durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Antimonkalium. Es ist ein wasserhelles, sehr dünnflüssiges Liquidum von unangenehmem Zwiebelgeruche, das sich an der Luft entzündet und mit blendend weisser, stark leuchtender Flamme verbrennt. Es ist schwerer als Wasser, in demselben unlöslich, leicht löslich im Weingeist und Aether. Bei — 29° wird es noch nicht fest; es siedet bei 158,5°; sein spec. Gewicht = 1,32. Das dem Stibmethylium analoge Stibäthylium (Antimonteträthyl) $(C_2H_5)_4$, Sb bildet sich als Jodverbindung bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Stibäthyl. Durch Silberoxyd entsteht daraus das Stibäthyliumoxyd, eine stark alkalisch reagirende, syrupähnliche Flüssigkeit, welche mit Säuren zu weiss krystallisirbaren Salzen zusammentritt. — Aehnliche Verbindungen des Aethyls mit Wismuth, Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber und Zinn (Bismäthyl, Arsenäthyl, Plumbäthyl und Stannäthyl etc.) sind in der neuern Zeit dargestellt worden.

$$\text{Propylalkohol } C_3H_8O \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ oder } \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2\,.\,OH. \end{matrix}\right.$$

Propyl. Propyl (Trityl) C_3H_7, das Radikal des Propylalkohols (Tritylalkohol), bildet sich als Zersetzungsproduct der Buttersäure durch Elektrolyse. Es kann isomer auftreten, nämlich als

$$\alpha) \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \beta) \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

methylirtes Aethyl — dimethylirtes Methyl,

daher auch die Isomerien beim Propylalkohol.

Propylalkohol. Der Propylalkohol, Tritylalkohol findet sich in den Rückständen von der Destillation des Tresterbranntweins und bildet sich, wenn man Propylen C_3H_6 von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt, die Lösung mit Wasser verdünnt und destillirt. Wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Obstgeruch und leichter als

Wasser. Leicht löslich in Wasser und siedet bei 96—97°. Ein secundärer Propylalkohol (Isopropylalkohol) bildet sich aus dem Aceton durch Behandeln desselben mit Wasser und Natriumamalgam ($C_3H_6O + 2H = C_3H_8O$), ebenso bei gleicher Behandlung des Acroleïns ($C_3H_4O + 4H = C_3H_8O$). Der Gährungs-Propylalkohol giebt beim Behandeln mit oxydirenden Agentien Propionsäure, der Isopropylalkohol dagegen Aceton ($C_3H_8O + O = H_2O + C_3H_6O$).

$$\text{Butylalkohol } C_4H_{10}O \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ oder } \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \,.\, OH. \end{matrix}\right.$$

Butyl. Das Butyl (Tetryl, Valyl) C_4H_9 durch Elektrolyse der Valeriansäure oder bei der Einwirkung von Kalium auf Jodbutyl erhalten, ist eine ölartige, mit Weingeist und Aether mischbare, in Wasser unlösliche Verbindung von angenehm ätherartigem Geruche und fadem, hintennach brennendem Geschmacke. Sie siedet bei 106°, ist sehr entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender, russender Flamme. Ihr spec. Gewicht = 0,757. Es ist das Radikal des Butylalkohols und ist, mit Cyan verbunden, in dem Nitril der Valeriansäure enthalten. Man kennt vier isomere Butyle.

Butylalkohol. Der Butylalkohol (Tetrylalkohol) findet sich in demjenigen Theil des Kartoffelfuselöls, der zwischen 108 und 118° siedet. Er bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum, riecht ähnlich wie Amylalkohol, aber weniger unangenehm und mehr weinartig. Er siedet bei 109°; spec. Gewicht = 0,803. Er löst sich in $10^1/_2$ Th. Wasser. Schmelzendes Kaliumhydroxyd verwandelt ihn in Buttersäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Mit Schwefelsäure vermischt bildet sich aus dem Butylalkohol die Butylschwefelsäure. Ausser dem gewöhnlichen (primären) Butylalkohol kennt man noch zwei bis drei isomere Alkohole, den Isobutylalkohol und den Pseudobutylalkohol.

$$\text{Amylalkohol } C_5H_{12}O \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Amyl. Das Amyl C_5H_{11}, durch Elektrolyse der Capronsäure und durch Zersetzen des Jodamyls mit Zink oder mit Natrium erhalten,

ist eine durchsichtige Flüssigkeit von schwachem, ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, siedet bei 158⁰, wird bei — 30⁰ dick und ölartig, aber nicht fest, hat ein spec. Gewicht von 0,741. Es lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzünden, sein Dampf brennt mit weisser, russender Flamme; es ist unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Weingeist und Aether. Das Amyl ist das Radikal des Amylalkohols.

Amyläther. Der Amyläther $C_{10}H_{22}O$ bildet sich bei der Einwirkung einer Lösung von Kali in Weingeist auf Chloramyl; er besitzt einen angenehm ätherartigen Geruch und siedet bei 110⁰. Wird Amylalkohol mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man ein Gemenge verschiedener Stoffe; das bei der Destillation derselben zwischen 175—183⁰ Uebergehende ist eine farblose, ätherartig riechende Verbindung, welche die Zusammensetzung des Amyloxydes und ein spec. Gewicht von 0,779 besitzt.

Amylalkohol. Der Amylalkohol, das Kartoffelfuselöl, Amylenbihydrat $C_5H_{12}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$ findet sich im unreinen Zustande in dem Fuselöl. In reiner Gestalt ist er ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von 0,818 spec. Gewichte. Er besitzt einen durchdringenden, erstickenden Fuselgeruch und einen brennenden Geschmack, ist wenig löslich im Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, siedet bei 133⁰ und verbrennt mit blauer Flamme. Bei — 23⁰ erstarrt er krystallinisch. Der Luft ausgesetzt, zeigt er nach einiger Zeit, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Valeriansäure, eine saure Reaction. Der Amylalkohol geht fast genau unter denselben Bedingungen, unter welchen die Essigsäurebildung aus dem Alkohol geschieht, in Valeriansäure über (vergl. Seite 502). Die Verbindungen des Amyls sind denen des Aethyls vollkommen analog. Technische Anwendung hat, seines angenehmen ananasähnlichen Geruches wegen, das essigsaure Amyl gefunden. Leitet man die Dämpfe von Amylalkohol durch ein rothglühendes Rohr, so erhält man den Kohlenwasserstoff Propylen (Tritylen) C_3H_6, welcher auch beim Zersetzen von Valeriansäure mit Kali-Kalk sich bildet und in neuerer Zeit für die Darstellung der Acryl- und Allylverbindungen von Wichtigkeit geworden ist.

Amylen. Das Amylen, Valeren, C_5H_{10}, ein in neuerer Zeit als Anästheticum vorgeschlagenes und angewendetes Mittel, ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich ätherartigem Geruche, welche bei 39⁰ siedet und angezündet mit weisser Flamme

brennt. Man erhält das Amylen durch Destillation eines Gemisches von Amylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Chlorzinklösung, oder auch durch Zersetzen von Amylchlorür durch schmelzendes Kaliumhydroxyd. Das Amylen bildet sich ferner bei der trockenen Destillation von Harz und Holz neben homologen Kohlenwasserstoffen.

Capronylalkohol (Hexylalkohol) $C_6H_{14}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$.

Capronyl. Das Capronyl (Hexyl) C_6H_{13}, durch Elektrolyse der Oenanthsäure erhalten, ist ein bei 202⁰ siedendes, angenehm aromatisch riechendes Oel, das unlöslich im Wasser, leicht löslich im Weingeist und Aether ist. Sein spec. Gewicht = 0,833.

Capronylwasserstoff. Der Capronylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}$ findet sich neben homologen Verbindungen in dem leichten Steinkohlentheeröl und in den flüchtigen Antheilen des amerikanischen Steinöles.

Capronylalkohol. Der Capronylalkohol (Hexylalkohol) $C_6H_{14}O$ findet sich neben anderen Alkoholen in dem Fuselöl des Weintreberbranntweins. Es ist eine farblose, aromatisch riechende, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 0,833 spec. Gewicht, welche zwischen 148 und 154⁰ siedet.

Oenanthylalkohol $C_7H_{16}O$.

Oenanthylalkohol. Der Oenanthylalkohol, Heptylalkohol soll neben Caprylalkohol als Zersetzungsproduct der Ricinölsäure durch Kaliumhydroxyd auftreten. Auch macht er einen Bestandtheil des Weintresterfuselöles aus. Der Essigsäure-Hexyläther ist eine nach Bergamottbirnen riechende Flüssigkeit.

Caprylalkohol (Octylalkohol) $C_8H_{18}O$.

Caprylalkohol. Der Caprylalkohol, Octylalkohol $C_8H_{18}O$, ein Zersetzungsproduct der Ricinölsäure (vergl. Fettsäure Seite 511), erscheint als eine farblose, ölartige, brennbare Flüssigkeit, unlöslich

im Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, von angenehm aromatischem Geruche und 0,823 spec. Gewichte. Siedepunkt 180. Schwefelsäure bildet mit dem Caprylalkohol die Caprylschwefelsäure, deren Calcium- und Bariumsalz im Wasser löslich und krystallisirbar sind. Natronkalk wirkt erst über 250° auf den Caprylalkohol ein, es entwickelt sich Wasserstoffgas und es bleibt eine flüchtige Säure (Caprylsäure oder Oenanthylsäure) mit dem Alkali verbunden zurück.

Cetylalkohol, Cerotylalkohol, Melissylalkohol.

Cetylalkohol, Cerotylalkohol, Melissylalkohol.

Der Cetylalkohol (Aethal) $C_{16}H_{34}O$, eine weisse krystallinische, bei 48° schmelzende Masse, findet sich im Wallrath, eben so auch der palmitinsaure Cetyläther. Der Cerotylakohol $C_{27}H_{56}O$ und der Melissylalkohol $C_{30}H_{62}O$ bilden sich bei der Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd auf verschiedene Wachsarten (vergl. Seite 465).

Allylalkohol (Acrylalkohol) $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$.

Allyl.

Das Allyl C_3H_5 (ein einwerthiges Radikal, das aber auch dreiwerthig auftreten kann und dann den Namen Propenyl führt) entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Allyljodür. Aeusserst flüchtige Flüssigkeit von ätherartigem und rettigähnlichem Geruch; spec. Gewicht = 0,684; siedet bei 59°; brennt mit leuchtender Flamme.

Allylwasserstoff.

Das Propylen (Tritylen) C_3H_6 ist als Allylwasserstoff zu betrachten. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Kohlenoxyd im Entstehungsmomente auf Aceton:

$$\underbrace{C_3H_6O}_{\text{Aceton}} + CO = \underbrace{C_3H_6}_{\text{Propylen.}} + CO_2$$

Allyloxyd.

Das Allyloxyd (Acryloxyd) $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} O$ bildet sich bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Allyljodür; es siedet zwischen 85 und 88° und riecht durchdringend rettigähnlich.

Allylalkohol. Der **Allylalkohol**, Acrylalkohol $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $C_3H_5(OH)$ entsteht bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf oxalsaures Allyl. Leicht bewegliche Flüssigkeit, deren stechend riechende Dämpfe Augen und Lunge heftig angreifen; brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und siedet bei 103°. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht er in Acrylsäure (Seite 520) über.

Allylsulfuret im Knoblauchöl (Seite 451), **Allylsulfocyanür** Senföl (Seite 450). **Allyljodür** C_3H_5J bildet sich beim Behandeln von Glycerin mit Jodphosphor.

Benzylalkohol C_7H_8O oder $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $C_6H_5 . CH_2(OH)$.

Benzylalkohol. Der **Benzylalkohol** C_7H_8O ist das Product der Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf Bittermandelöl (Benzaldehyd), wobei sich neben dem Benzoëalkohol auch benzoësaures Kalium bildet. Auf Zusatz von Wasser löst sich letzteres auf, während der Benzoëalkohol in ölartigen Tropfen sich ausscheidet. Er entsteht ferner aus einer wässerigen Lösung von Benzoësäure mittelst Natriumamalgam ($C_7H_6O_2 + 2H_2 = C_7H_8O + H_2O$). Er erscheint als eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 1,059 spec. Gewichte, welche schwach aber angenehm riecht und bei 204° siedet. Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Behandeln mit weingeistiger Kalilösung verwandelt ihn in Benzoësäure und in Toluol, Salpetersäure in Bittermandelöl, Chromsäure in Benzoësäure. Salzsäure und Essigsäure unter Mitwirkung von Schwefelsäure ätherificiren den Benzoëalkohol mit Leichtigkeit.

Zimmt- und Cuminalkohol. Der **Zimmtalkohol** (Cinnamylalkohol) $C_9H_{10}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $C_6H_5 . C_3H_4 . (OH)$ bildet sich beim Behandeln von Styracin (vergl. Seite 456) mit Kalilauge. Krystallnadeln von angenehmem Geruch, die bei 33° schmelzen und unverändert überdestilliren. — Der **Cuminalkohol** $C_{10}H_{14}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\C_3H_7\end{matrix}\right.$ beim Behandeln von Cuminol mit Kalilauge sich

bildend (vergl. Seite 449), ist eine farblose ölähnliche Flüssigkeit, welche bei 234° siedet.

Mehratomige Alkohole.

Mehratomige Alkohole. Wie Seite 584 bereits erwähnt, sind die 2- und 3atomigen Alkohole nach der Typentheorie abgeleitet von den Grundformen

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3,$$

in welchen die Hälfte des Wasserstoffs durch ein zwei- oder dreiatomiges Alkoholradikal ersetzt ist. Nach der Theorie der chemischen Structur findet sich in den zweiatomigen Alkoholen das Radikal verbunden mit 2 Molek. Hydroxyl, in den dreiatomigen Alkoholen mit 3 Molek. Hydroxyl.

Von den zweiatomigen Alkoholen (vergl. Seite 586) sei speciell angeführt der Aethylenalkohol (Glycol) $C_2H_6O_2$. Der einzige bis jetzt bekannte dreiatomige Alkohol, das Glycerin $C_3H_8O_3 = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$ oder $C_3H_5(OH)_3$ ist schon Seite 586 beschrieben worden.

Aethylenalkohol. Der Aethylenalkohol (Glycol, Aethylglycol, Aethylenhydrat) $C_2H_6O_2$ oder $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ oder $C_2H_4(OH)_2$. Behandelt man Jodäthylen (Jodelayl) mit essigsaurem Silber, so bildet sich essigsaures Glycol $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$, welches beim Behandeln mit Barytwasser oder mit Kalilösung neben essigsaurem Salz Aethylenalkohol als eine dickliche Flüssigkeit von süsslichem Geschmack und 1,125 spec. Gewichte bildet, die bei 197° siedet, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether wenig sich löst, durch verdünnte Salpetersäure in Glycolsäure $C_2H_4O_3$ und beim Behandeln mit Chlorzink in Aldehyd übergeht.

Das Glycol ist der Typus für die ähnlich constituirten Alkohole, daher man die zweiatomigen Alkohole zuweilen mit dem Namen Glycole bezeichnet. Auf dieselbe Weise, wie aus dem Aethylen (Elayl) Aethylenalkohol sich bildet, entsteht aus dem

Propylen (Tritylen) der Propylenalkohol $\left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_2$ oder $C_3H_6(OH)_2$

Butylen (Tetrylen) der Butylenalkohol $\left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ oder $C_4H_8(OH)_2$

Amylen der Amylenalkohol $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ oder $C_5H_{10}(OH)_2$

VI. Zersetzungsproducte organischer Körper.

Die in diese Abtheilung gehörigen Körper kommen nur selten in Verbindungen in der Natur vor; sie entstehen aus den unmittelbaren Stoffen:

1) durch die Gährung,
2) durch die Einwirkung erhöhter Temperatur und
3) durch die Einwirkung unorganischer Körper.

Eine strenge Sichtung der mittelbaren Producte von den unmittelbaren ist nicht möglich; es werden daher in diesem Abschnitte Körper abgehandelt werden, die vielleicht in der vorigen Abtheilung schon abgehandelt sein sollten. Auf der anderen Seite ist auch schon in dem vorigen Abschnitt wohl Manches angeführt, was eigentlich erst bei den mittelbaren Producten seinen wahren Platz gehabt hätte.

Durch die Gährung und Fäulniss entstandene Producte.

Gährung. Allgemeines. Eine in Zersetzung begriffene oder faulende Proteïnsubstanz, so wie eine gewisse niedere Pflanze, der Hefenpilz, können durch unmittelbare Berührung die Zersetzung einer anderen organischen Verbindung veranlassen, ohne dass die Elemente der einen Verbindung an die andere etwas abgeben oder derselben etwas entziehen. Diese Zersetzung einer organischen Verbindung nennt man die Gährung; die Zersetzung des organischen Körpers besteht entweder darin, dass derselbe sich in zwei oder mehrere Verbindungen spaltet, wie der Zucker in Alkohol und Kohlensäure; oder dass derselbe nur eine Andersgruppirung der Atome erleidet, oder nur Wasser aufnimmt oder ausscheidet, wie bei dem Uebergang des Milchzuckers in Milchsäure; oder dass endlich der Sauerstoff der atmosphärischen

Luft sich mit den Elementen des organischen Körpers, entweder zu neuen organischen Verbindungen (Essigsäure) oder zu einfachen, unorganischen, zu Kohlensäure, Kohlenwasserstoff etc. verbindet (Verwesung). Geht die Verwesung vor sich unter Mitwirkung von Wasser und betrifft sie vorzugsweise Substanzen, bei deren Zersetzung sich übelriechende Gase entwickeln, so nennt man sie Fäulniss. Der in Zersetzung begriffene Körper heisst das Ferment. Dieses Ferment ist stets stickstoffhaltig und entweder eine Proteïnsubstanz, oder ein organisirtes Wesen, wie die Hefe. Je nach den Producten, welche durch die Gährung gebildet werden, unterscheidet man Weingährung, Milchsäure-, Buttersäure-, Pektinsäure-, Essigsäuregährung, Schleimgährung und Fäulniss oder faule Gährung. Nicht selten rechnet man den Process, durch welchen Stärke durch Diastase in Dextrin und Krümelzucker, Amygdalin durch Synaptase in Blausäure und Bittermandelöl, Asparagin und Aepfelsäure in Bernsteinsäure verwandelt wird, Salicin durch dieselbe Substanz in Saligenin u. s. w. übergeht, ebenfalls zu den Gährungen und unterscheidet Zuckergährung, Bittermandelölgährung, Saligeningährung, Bernsteinsäuregährung u. s. w. Wir begnügen uns, die oben erwähnten Arten der Gährung anzuführen.

Die geistige Gährung.

Geistige Gährung.

Die geistige Gährung oder Alkoholgährung bewirkt das Zerfallen des Zuckers und zwar der Dextrose (Glycose) und der Levulose (Chylariose) in eine Anzahl von Producten, unter denen Alkohol und Kohlensäure die Hauptproducte ausmachen:

$$\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose}} = \underbrace{2\,C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{2\,CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Neben Alkohol und Kohlensäure bilden sich kleine Mengen von Bernsteinsäure (0,6 — 0,7 Proc.), Glycerin (3 Proc. vom Gewicht der Dextrose) und Cellulose. Nur Dextrose, Levulose und die aus dem Milchzucker sich bildende Lactose sind direct gährungsfähig. Jede andere Zuckerart muss erst in eine dieser Zuckerarten übergehen, ehe sie die geistige Gährung erleiden kann. Bedingungen der geistigen Gährung sind: 1) Eine Lösung von 1 Th. Zucker in

4—10 Th. Wasser, 2) Gegenwart von Hefe, 3) eine Temperatur von 12—15°. Ist keine Hefe vorhanden, so treten zu den Bedingungen Proteïnsubstanz und atmosphärische Luft, insofern letztere zum Einleiten der Gährung erforderlich ist. In der atmosphärischen

Hefe.

Luft befinden sich Keime mikroskopischer Pflanzen, die, wenn sie auf geeigneten Boden fallen, sich entwickeln und die niederen Gewächse erzeugen. Auch die Keime zur Hefe befinden sich in der Luft; kommt daher Luft mit Zuckerlösung und Proteïnsubstanz zusammen, so entwickeln sich diese Keime in der Proteïnsubstanz zu der Hefe, einer Pflanze auf der niedrigsten Stufe der Organisation. Man unterscheidet Oberhefe und Unterhefe, welche beide verschiedene Pflanzen sind und sich durchaus verschie-

Oberhefe.

den fortpflanzen. Die Oberhefe besteht aus ovalen Zellen, von ziemlich gleicher Grösse, deren Durchmesser höchstens 0,01 Mill. beträgt; sie schwimmen selten einzeln, meistens mit kleineren Nebenzellen verbunden, in der Flüssigkeit herum. Die Oberhefe erscheint als mit einer Hülle versehener Körper, in dessen Mitte sich ein dunkler Kern befindet, der aus einem oder mehreren Stücken besteht. In Bezug auf die Fortpflanzung der Oberhefe ist zu bemerken, dass, wenn man eine gut ausgebildete Hefenzelle in etwas Bierwürze zertheilt unter das Mikroskop bringt, man schon nach einigen Stunden deutlich wahrnimmt, dass der Kern im Innern der Zelle sich in mehrere Theile theilt, und dass die Theile an verschiedenen Stellen sich dem Zellenrande nähern, die Zellenwand ausdehnen und sich durch Knospenbildung fortpflanzen. Es wurde beobachtet, dass eine Zelle innerhalb drei Tagen gegen dreissig neue

Unterhefe.

Zellen erzeugt hatte. Die Unterhefe besteht ebenfalls aus Zellen, von denen einige ihrer Grösse nach den Oberhefenzellen ähneln, aber nicht zusammenhängend wie jene sind; die meisten der Unterhefenzellen sind bei weitem kleiner und von den verschiedensten Dimensionen. Die kleineren Zellen hängen theils unter sich zusammen, theils, und es ist dies bei dem grössten Theile der Fall, schwimmen sie isolirt in der Flüssigkeit herum. In dem Innern bemerkt man deutlich kleine Zellchen, die sich dem Ansehen nach wie die grosse Zelle verhalten; man zählt deren drei, vier und mehrere, oder es sind dieselben in solcher Anzahl vorhanden, dass sie durch ihre Menge zu einer nebelartigen Masse verschwimmen. Die Unterhefe pflanzt sich durch Sporen fort. Oberhefe bei 7° mit Bierwürze zusammengebracht, geht zum grössten Theil in Unterhefe über, während Unterhefe bei 20° nicht in Oberhefe übergeht.

Verlauf der Gährung. Wenn alle Bedingungen zur geistigen Gährung gegeben sind, so trübt sich die Flüssigkeit; von den Hefentheilchen steigen Kohlensäurebläschen auf; die Temperatur der Flüssigkeit steigert sich, bis nach Verlauf von 2 Tagen bis zu mehreren Wochen die Gährung vollendet ist. Die vorher trübe, süsse Flüssigkeit ist hell geworden und hat jetzt einen geistigen Geschmack angenommen. Die Hefe war also das primum movens der geistigen Gährung. Zur Zersetzung von 100 Th. Zucker sind $2^1/_2$ bis 3 Theile Hefe erforderlich. Wie und auf welche Weise die Hefe bei der Gährung wirkt und die Zersetzung des Zuckers bereitet, ist nicht bekannt. Die über die Art der Wirkung herrschenden Ansichten sind: 1) dass die Hefe als Contactsubstanz und katalytisch wirke, 2) dass das Wirksame der Hefe nicht in der Pflanze, sondern darin liege, dass dieselbe ein in Zersetzung begriffener Proteïnkörper sei, der gleich einem Contagium, seine Zersetzung auch auf die Zuckeratome übertrage, 3) dass die Hefe nicht chemisch, sondern nur physikalisch als poröser Körper wirke, und durch ihr Bestreben, Kohlensäure in ihre Poren aufzunehmen, das Zerfallen des Zuckers veranlasse; demzufolge lasse sich auch die Hefe durch andere Substanzen, namentlich durch poröse Kohle ersetzen. Kann man auch nicht annehmen, dass die geistige Gährung ein Vegetationsprocess der Hefe sei, bei welchem Alkohol und Kohlensäure ausgeschieden werde, so steht es doch nach den neueren Untersuchungen fest, dass geistige Gährung ohne Hefe nicht möglich ist. Während der Gährung wird die Hefe selbst zersetzt, es bildet sich Ammoniak und die Hüllen der Hefenzellen nebst der unzersetzten Hefe scheiden sich aus.

Alkohol. Der durch die geistige Gährung erhaltene **Alkohol**, Aethylalkohol, Weingeist, C_2H_6O oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2 . OH\end{matrix}\right.$ wird durch Destillation der gegohrenen Masse und wiederholte Rectification des Destillats über geschmolzenes Chlorcalcium farblose erhalten; er stellt eine dünnflüssige Flüssigkeit von brennendem Geschmacke und angenehmem und kopfeinnehmendem Geruch dar, die leicht verdunstet, aus der Luft Wasser anzieht, und mit Wasser gemischt sich verdichtet und Wärme entwickelt. Sein spec. Gewicht = 0,792, sein Siedepunkt = 78,3°. Bei — 68° erstarrt er noch nicht. Er verbrennt mit blauer Flamme zu Wasser und Kohlensäure. Bei wenig Luftzutritt wird der Alkohol nur zum Theil oxydirt und es bilden sich Essigsäure, Aldehyd und Wasser; dies geschieht in der **Glühlampe**. Sie besteht einfach darin, dass man einen gewun-

denen Platindraht über den Docht einer Lampe hängt, die mit Alkohol gefüllt ist; zündet man die Lampe an und bläst die Flamme aus, wenn der Draht glüht, so wird der Draht tagelang fortglühen, bis aller Alkohol verzehrt ist. Setzt man über die Lampe irgend ein passendes Gefäss, so kann man die gebildeten Producte auffangen. — Wenn man bei Luftzutritt Platinmohr mit Alkohol befeuchtet, so bildet sich Essigsäure, dasselbe geschieht auch bei der Essigbildung durch den Zutritt der atmosphärischen Luft (siehe Seite 492). Bei der Destillation von Alkohol mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, oder mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure bildet sich Aldehyd. Chlor und Brom bilden mit Alkohol gechlorte und gebromte Producte, Chlor, unter anderen Producten Chloral. Chlorkalk erzeugt Chloroform. Schwefelsäure und Phosphorsäure bilden in der Kälte Aethersäuren, in der Wärme Aether. Die meisten anderen Säuren bilden mit dem Alkohol allmälig Naphten. Die Verwandtschaft des Alkohols zum Wasser ist sehr gross, er absorbirt es aus der Luft, aus thierischen und vegetabilischen Geweben. Darauf beruht der zusammenziehende Geschmack des Alkohols, seine giftige Wirkung und seine Anwendung zur Aufbewahrung anatomischer Präparate. Der Alkohol ist ein Auflösungsmittel für viele unorganische und organische Körper; Beispiele der ersteren: Chloride, die meisten zerfliesslichen Salze; Beispiele der zweiten: Harze, organische Basen, ätherische Oele; man benutzt deshalb den Alkohol häufig als Trennungsmittel. — Alkohol von 100 Proc. heisst absoluter Alkohol, von 80 bis 85 Proc. höchst rectificirter, von 60 Proc. rectificirter Weingeist und von 30 bis 50 Proc. Branntwein.

Alkoholometrie. Um den Alkoholgehalt des Branntweins oder irgend einer destillirten spirituösen Flüssigkeit zu ermitteln, die jedoch keine anderen Bestandtheile als Wasser und Alkohol enthalten darf, bedient man sich des bekannten Aräometers. Man bedient sich der Aräometer von Richter (oder Stoppani) und von Tralles; ersteres giebt die Gewichtsprocente, letzteres die Volumenprocente an absolutem Alkohol an. Man kann auch den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit aus der Siedetemperatur im Augenblick, in welchem die Flüssigkeit zu sieden beginnt, bestimmen. Da das Wasser bei 760 Millimeter Barometerstand bei 100°, der Alkohol dagegen bei 84,3° siedet, so ist es einleuchtend, dass ein Gemisch von Alkohol und Wasser bei einer zwischen diesen beiden Punkten liegenden Temperatur sieden wird, welcher Siedepunkt 100° um so näher lie-

gen wird, je mehr das Gemisch Wasser enthält. Die hierzu angewendeten Instrumente heissen Ebullioskope.

Alkoholhaltige Flüssigkeiten. Getränke, in denen Alkohol einen Hauptbestandtheil ausmacht, sind hauptsächlich der Branntwein, das Bier und der Wein. An die Producte der Gährung schliesst sich das Brot an. Es sei in der Kürze die Theorie der Fabrikation dieser Producte erwähnt.

Branntwein. Der Branntwein wird aus Kartoffeln oder aus Getreide oder aus Rüben dargestellt; im ersteren Falle werden die gekochten und zerriebenen Kartoffeln mit Wasser und Malzschrot vermischt; durch die in dem Malz enthaltene Diastase wird die Stärke der Kartoffeln in Zucker übergeführt. Nach vollendeter Zuckerbildung setzt man zu der Maische Hefe und erregt dadurch die Gährung; nach beendigter Gährung wird der Branntwein oder Spiritus abdestillirt. Bei der Gewinnung des Branntweins aus Gerste, Korn, Weizen u. s. w. ist der Vorgang ein ähnlicher. Je nach der Art der stärkemehlartigen Substanz, die man der Gährung unterwarf, erzeugt sich ein eigenthümliches Oel, Fuselöl genannt. Man unterscheidet Kartoffelfuselöl und Kornfuselöl. Auf der theilweisen Oxydation des Fuselöls beruhen meist die Entfuselungsmethoden. Ausserdem lässt sich dem Branntwein das Fuselöl durch Destillation über Thierkohle entziehen. Das Kartoffelfuselöl ist ein Gemenge von Amylalkohol (vergl. Seite 605) mit Butyl- und Propylalkohol. Das Kornfuselöl ist ein Gemenge von pelargonsaurem Aethyl mit einem eigenthümlichen Oele, dem Kornöl (*Ol. siticum*), das durchdringend nach Phellandrium riecht, scharf schmeckt und von hellgrüner Farbe ist. Für sich kann es nicht ohne Zersetzung destillirt werden.

Fuselöl der Kartoffeln.

Bier. Das Bier ist eine noch gährende Flüssigkeit, die wesentlich aus Alkohol, Dextrin, Zucker, löslichen Hopfenbestandtheilen und Kohlensäure besteht und je nach der Darstellungsart extract- und harzähnliche Substanzen und verschiedene Salze enthält. Die Fabrikation zerfällt 1) in die Darstellung des Malzes, 2) der zuckerhaltigen Flüssigkeit und 3) in die Gährung derselben. Das Malzen besteht darin, dass man aufgequelltes Getreide keimen lässt, wodurch es die Fähigkeit erhält, Stärkemehl in Stärkezucker überzuführen. — Eine Erklärung der Erscheinungen während des Keimens der Gerste zu geben, ist zur Zeit noch nicht möglich. Zwar betrachtet man einen eigenthümlichen Stoff in dem Malze als den Träger der zuckerbildenden Eigenschaft, welchem man den Namen

Diastase gegeben hat. Es ist aber wahrscheinlicher, diese zuckerbildende Eigenschaft vielmehr dem veränderten Kleber, als einem Stoffe zuzuschreiben, der noch niemals isolirt dargestellt worden ist, für dessen Vorhandensein keine Thatsachen sprechen. — Das trockne Malz wird geschroten und das Malzschrot mit Wasser übergossen (Einmaischen). Durch letztere Operation werden alle löslichen Theile ausgezogen, und die mit aufgelöste Diastase wandelt die Stärke in Dextrin und Zucker um. Nach vollendetem Maischprocess wird die klare Flüssigkeit (Würze) mit Hopfen gekocht; das Kochen hat zum Zweck, die Würze zu concentriren, vorhandenes Albumin und unveränderte Stärke durch die Gerbsäure des Hopfens zu fällen, und dem Bier einen bitteren Geschmack und Haltbarkeit zu ertheilen. Wenn die Würze abgekühlt ist, stellt man dieselbe mit Hefe zusammen, und zapft nach vollendeter Gährung das nun fertige Bier auf Fässer, in denen die Nachgährung langsam eintritt.

Wein. Der Wein ist der gegohrene Traubensaft. Zu seiner Bereitung wird der Traubensaft (Most), der wesentlich aus Zucker, eiweissähnlichen Körpern, Wasser, Weinsäure und einigen Salzen besteht, ohne Zusatz von Hefe in die Gährung (Selbstgährung) versetzt, die durch die atmosphärische Luft und die Eiweisskörper bald unter Hefenbildung vor sich geht. Nach beendigter Gährung enthält der Wein Alkohol, auch unzersetzten Zucker und das Fuselöl des Weines oder pelargonsaures Aethyl, endlich eine eigenthümliche Aetherart, welche dem Weine das Bouquet oder die Blume ertheilt.

Fuselöl des Weines.

Brot. Das Brot wird ebenfalls meist durch geistige Gährung erzeugt. Das Mehl besteht wesentlich aus Stärke, Kleber, anorganischen Bestandtheilen nebst etwas Zucker. Wenn man das Mehl mit Wasser zu einem Teig anmacht und dann Hefe oder Sauerteig zusetzt, so wird der schon vorhandene Zucker oder der durch Umwandlung der Stärke gebildete in Alkohol und Kohlensäure zersetzt. Die Kohlensäure kann aber durch den Teig nicht entweichen, sondern treibt denselben auf (das Gehen), und giebt demselben die bekannte lockere Beschaffenheit. Nach hinreichendem Gehen wird der in die bekannte Form gebrachte Teig in den Backofen gebracht, dessen Temperatur 200 bis 200° beträgt. Bei dieser Temperatur entweicht der Alkohol und die Kohlensäure, wodurch das Brot das blasige Ansehen erhält. Auf der Oberfläche des Brotes, die am meisten erhitzt wird, bildet sich eine harte Kruste, die zum Theil aus veränderter Stärke und Dextrin besteht.

Fermentole. Wenn man manche Pflanzen mit Wasser gähren lässt, so erzeugen sich ätherische, wohlriechende Oele. Man nennt diese Substanzen Fermentole. Man kennt das Fermentol von *Centaureum minus*, *Quercus*, *Millefolium*, der Salixarten und der Aepfel (Maloïl), welches letztere den faulen Aepfeln den eigenthümlichen Moschusgeruch ertheilen soll.

Milchsäure-, Buttersäure-, Pektinsäuregährung u. s. w.

Milchsäuregährung. Milchsäuregährung. Fast alle Proteïnsubstanzen können, nachdem sie an der Luft verändert worden sind, die meisten Kohlenhydrate, wie Dextrin, Milch- und Traubenzucker, in Milchsäure überführen. Nachdem die Proteïnsubstanz in Milchsäureferment umgewandelt worden ist, geht die Milchsäuregährung ohne Gasentwickelung selbst in verschlossenen Gefässen vor sich. Sie erfordert eine gewisse Menge Wasser und eine Temperatur von 30 — 40°:

$$\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Traubenzucker}} = \underbrace{2\,C_3H_6O_3}_{\text{Milchsäure.}}$$

Stets bildet sich neben der Milchsäure auch etwas Mannit, obgleich die Menge desselben nicht constant ist. Liebig vermuthete, dass die Bildung von Mannit mit der Entstehung von Bernsteinsäure in Beziehung steht, die sich in allen gegohrenen Flüssigkeiten findet.

Buttersäuregährung. Buttersäuregährung. Die Buttersäure entsteht aus der Milchsäure; die Buttersäuregährung lässt sich demnach als eine Fortsetzung der Milchsäuregährung betrachten. Die Gährung tritt ein, wenn man zu einer Zuckerlösung etwas mageren, faulen Käse und eine zur Sättigung der sich bildenden Säure hinreichende Menge Kreide setzt, und das Gemenge bei einer Temperatur von 30 — 36° stehen lässt; die Zersetzung geht auf folgende Weise vor sich:

$$1 \text{ Molekül Traubenzucker } C_6H_{12}O_6 = \left\{\begin{array}{lr} 1 \text{ Mol. Buttersäure} & C_4H_8O_2 \\ 2 \text{ Mol. Kohlensäure} & 2\,CO_2 \\ 2 \text{ Mol. Wasserstoff} & 2\,H_2 \\ \hline & C_6H_{12}O_6 \end{array}\right.$$

oder die Milchsäure zerfällt in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas ($2\,C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2$). Die hierbei ge-

bildete Buttersäure wird durch Zersetzen des Calciumsalzes mit Schwefelsäure und nachherige Destillation abgeschieden. Man hat gefunden, dass auch bei der Gährung des citronensauren Calciums sich Buttersäure bildet.

Pektinsäuregährung. Pektinsäuregährung. Die Pektinsäure (vergl. Seite 434) kommt in der Natur nicht fertig gebildet vor, sondern entsteht erst durch die Einwirkung einer eigenthümlichen Substanz, der Pektase, die sich mit der Diastase und Synaptase vergleichen lässt, auf die Pektose. Bringt man Pektase in eine Pektinlösung, so verwandelt sich das Pektin in kurzer Zeit in einen gallertartigen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper, in die Pektinsäure. Diese Reaction bildet die Pektinsäuregährung; sie ist von keiner Gasentwickelung begleitet und geht selbst bei Abschluss der Luft, hauptsächlich bei einer Temperatur von 30° vor sich. Die Pektinsäure bildet sich ferner durch Einwirkung der Alkalien auf Pektin und von Salpetersäure auf Lignose des Fichtenholzes. Man stellt die Pektinsäure am besten aus Rüben dar, indem man dieselben zerreibt, den Brei mit Kalilösung kocht, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure fällt und den Niederschlag mit Alkohol und Wasser auswäscht. Sie bildet im getrockneten Zustande eine weisse, holzfaserähnliche Masse, die sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in heissem, durch längere Zeit fortgesetztes Sieden löst; sie verwandelt sich aber dadurch in die in Wasser lösliche Parapektinsäure (vergl. Seite 435).

Essiggährung. Essiggährung. Wie schon Seite 492 angegeben worden ist, besteht die Essiggährung aus einer Oxydation des Alkohols zu Essigsäure unter Mitwirkung eines Fermentes. Letzteres ist nicht unbedingt nothwendig, befördert aber die Essigbildung. Das Ferment lässt sich ersetzen durch kleine Mengen Essigsäure, Weinsäure, Hefe etc. Man nimmt an, dass die sogenannte Essigmutter (*Mycoderma aceti*), eine Schimmelpflanze, das Ferment der Essigsäure sei, und zu dem Alkohol und der Essigsäure in demselben Verhältniss stehe, wie die Hefe zum Zucker und Alkohol. Sicher ist, wie die Versuche von Pasteur lehren, dass der Essigschimmel den atmosphärischen Sauerstoff auf die alkoholische Flüssigkeit zu übertragen und den Alkohol darin in Essigsäure überzuführen vermag.

Schleimgährung. Schleimgährung. Viele zuckerhaltige Pflanzensäfte, wie der Saft von Zwiebeln, Möhren, Rüben gehen bei einer Temperatur von 25—30° unter Gasentwickelung in Gährung über, aber in der gegohrenen Flüssigkeit findet sich kein Alkohol, oder

eine Menge, die dem Zuckergehalte nicht entspricht. Die Producte der Gährung sind Milchsäure, Mannit und ein dem arabischen Gummi ähnlicher Körper; unter den gasförmigen Producten wies Pelouze Wasserstoff und Kohlensäure nach. Da die gegohrene Flüssigkeit durch den gummiartigen Körper eine schleimige, fadenziehende Beschaffenheit angenommen hat, so bezeichnet man diese Art der Gährung mit dem Namen der schleimigen.

Fäulniss.

Fäulniss. Die Fäulniss, früher die faule Gährung genannt, ist ein besonderer Fall des Zersetzungsprocesses organischer Stoffe, die man als Gährung bezeichnet; unter ihr versteht man die freiwillige Zersetzung der organischen Substanzen bei Gegenwart von Wasser und gewöhnlicher Temperatur, wobei sich übelriechende Gasarten entwickeln. Als Rückstand erhält man Humussubstanzen. Da nur organische Körper der Fäulniss fähig sind, so sind es im faulen Wasser auch nur die darin gelösten organischen Substanzen. Die Anwesenheit von Infusorien als Erreger der Fäulniss zu betrachten, ist eine ungegründete Ansicht, obgleich wir stets da Vibrionen bemerken, wo faulende Körper mit der Luft in Berührung stehen. Diese Infusorien entstehen eben so wie die Gährungspilze durch die in der atmosphärischen Luft enthaltenen mikroskopischen Keime und die Proteïnsubstanz der faulen Flüssigkeit.

Fäulnisswidrige Mittel. Es giebt gewisse Körper und Agentien, welche die Fäulniss verhindern; man nennt solche Körper fäulnisswidrige Mittel, Antiseptica oder Desinfectionsmittel, falls sie die Producte der bereits eingetretenen Fäulniss unschädlich machen sollen. Diese Mittel können bestehen 1) in einer niedrigen Temperatur; ein kräftiges Antisepticum ist daher die Kälte, wie wir in den Eiskellern und der Conservation des Mammuths sehen, das Pallas im Eise Sibiriens fand; 2) in vollständigem Austrocknen, da Wasser zu den Hauptbedingungen der Fäulniss gehört; das Austrocknen geschieht entweder, indem man den Körper einer höheren Temperatur aussetzt, oder denselben mit Substanzen zusammenbringt, die wasserentziehend wirken, wie der Alkohol, der Zucker und verschiedene Salze; 3) in vollständiger Abhaltung der atmosphärischen Luft; die Methode Appert's der Conservation der Nahrungsmittel beruht darauf, dass man dieselben in Gefässe hermetisch einschliesst und

auskocht; durch die Erhitzung bis auf 100° werden die in der Luft enthaltenen Keime zerstört, und können die Fäulniss oder Gährung nicht mehr bewirken; zu gleicher Zeit wird der Sauerstoff in Kohlensäure umgewandelt. Die Erhaltung der Eier, indem man die Poren durch Eintauchen in Kalkwasser verstopft, beruht auf dem nämlichen Principe. Substanzen, welche wie die schweflige Säure und das Stickoxydgas sauerstoffentziehend wirken, verhalten sich demnach auch als Antiseptica; 4) in chemisch wirkenden und giftigen Substanzen; eine der gebräuchlichsten Substanzen ist die Kohle, ferner das im Rauch und im Holzessig enthaltene Kreosot (Räuchern), das sich mit den Proteïnkörpern zu einer festen Hülle verbindet, welche die darunter liegenden Theile vor der Fäulniss schützt. Zu dieser Klasse von Desinfectionsmitteln gehören ferner: arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, salpetersaures Silber, schwefelsaures Zink etc. Die meisten dieser Körper wirken, indem sie mit den Proteïnsubstanzen unlösliche Verbindungen eingehen, und ausserdem durch ihre giftigen Eigenschaften der Entwickelung von Contagien entgegentreten. Viele Desinfectionsmittel wirken ammoniakbindend wie die genannten Metallsalze, insbesondere der Eisenvitriol, andere wie das übermangansaure Kalium wirken durch Oxydation.

Verwesung und Vermoderung. Producte derselben.

Während man unter Fäulniss denjenigen Zersetzungsprocess versteht, der unter Entwickelung von übelriechenden, ammoniakhaltigen Gasarten bei Gegenwart von vielem Wasser vor sich geht, bezeichnet man mit dem Namen Verwesung und Vermoderung die Zersetzungsprocesse, die bei Zutritt von feuchter Luft, meist ohne Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen stattfinden. Die Producte sind gewöhnlich Kohlensäure mit Wasser, während Substanzen, die besonders reich an Kohlenstoff sind, die Humussubstanzen, als feste Producte zurückbleiben. So ist die sogenannte Dammerde oder der Humus durch Verwesung und Fäulniss der organischen Bestandtheile der Garten- und Ackererde entstanden. Die Torf- und Braunkohlenlager, sowie die meisten Quellwässer enthalten ebenfalls gewisse organische Bestandtheile, deren Ursprung auf den Fäulnissprocess von Vegetabilien zurückgeführt werden kann. Diese Bestandtheile, von denen eine gewisse Anzahl isolirt dargestellt worden ist, führen die Namen Ulmin, Ulminsäure, Humin, Huminsäure und Geïnsäure, welche sämmtlich durch Behandeln des Humus mit verschiedenen Agentien erhalten werden, jedoch zum Theil, wie die Ulminsäure schon an Ammoniak gebunden, im Torfe vorkommen.

Einige dieser Körper entstehen auch durch die Einwirkung von Säuren auf Zucker. An diese Substanzen schliessen sich die beiden von Berzelius in der Porlaquelle in Schweden gefundenen Säuren, die Quellsäure $C_{12}H_{12}O_8$ und die Quellsalzsäure $C_{24}H_{12}O_{12}$ an. — Die Humussubstanzen sind, insofern sie Ammoniak und Wasser absorbiren und durch ihre dunkle Farbe den Boden erwärmen, für den Ackerbau von grosser Wichtigkeit; ausserdem dienen sie indirect, indem sie bei weiterer Verwesung Kohlensäure, Wasser und Ammoniak bilden, den Pflanzen als Nahrung.

Producte durch Einwirkung der Wärme.

Producte durch Einwirkung der Wärme.

Die Producte, welche durch die Einwirkung der Wärme auf organische Verbindungen entstehen, sind je nach der Zusammensetzung der organischen Verbindungen und dem Grade der Wärme verschieden. Während einige dieser Körper bei geringer Wärme unzersetzt verflüchtigt werden können, giebt es nur sehr wenige, die eine bedeutende Temperaturerhöhung ohne Zersetzung vertragen können. Es gilt daher als allgemeines Kennzeichen der organischen Verbindungen, dass dieselben in der Hitze sich zersetzen und Kohlenstoff ausscheiden. Geschieht die Zersetzung der organischen Substanz durch die Wärme, unter gleichzeitiger Mitwirkung des Sauerstoffs, so findet Verbrennung statt und die auftretenden Producte sind meist einfache unorganische Verbindungen, wie Kohlensäure und Wasser. Die uns hier beschäftigenden Producte sind die bei Abschluss der Luft auftretenden, der organischen Chemie angehörenden. Diese Producte sind aber ausserordentlich verschieden, und es lässt sich wohl im Allgemeinen nur sagen, dass die Producte der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Körper stets ammoniak- oder cyanhaltig, die stickstofffreier Körper stets saurer Natur sind. Wir führen in der Kürze die Producte der trockenen Destillation des Holzes, thierischer Substanzen, der pflanzensauren Salze (die Amide und Nitrile) und das Cyan mit seinen Verbindungen an, welches letztere meist durch die Mitwirkung von Basen aus stickstoffhaltigen organischen Körpern bei höherer Temperatur erzeugt worden ist.

Destillation und Verkohlung des Holzes.

Destillation und Verkohlung des Holzes etc. Wenn man Holz aus einer Retorte destillirt, so erhält man anfänglich Dämpfe, die sich zum Theil in der Vorlage verdichten,

zum Theil aber auch aus Gasen (Kohlensäure, Leuchtgas und Grubengas) bestehen. Die in der Vorlage condensirten Dämpfe bilden ein gelblich gefärbtes, später schwarzbraunes Oel, das sich unter einer wässerigen Flüssigkeit befindet. Wenn die Retorte rothglühend ist, so ist die Operation vollendet und im Innern der Retorte befindet sich Kohle. Die Producte der trockenen Destillation des Holzes sind demnach Gase, Kohle und zwei Flüssigkeiten; die obere wässerige besteht aus Essigsäure (Holzessig), Holzgeist und aufgelöstem Brandöl, während die untere dicke, der sogenannte Theer oder Holztheer aus Brandharz, Paraffin und flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol etc.) und anderen Körpern besteht, unter denen die Phenole, das Kreosot, das Naphtalin, das Anthracen und das Paraffin die wichtigeren sind. Als roher Process der trockenen Destillation des Holzes ist hier die Meilerverkohlung und als ein Process unvollständiger Verbrennung die Russbildung anzuführen.

Holzessig. Der rohe Holzessig besteht wesentlich aus Essigsäure, Holzgeist, essigsaurem Methyl, Aceton und aus einer geringen Menge anderer Brenzproducte. Die Essigsäure ist Seite 492 bereits abgehandelt worden.

Was die Darstellung der Essigsäure aus dem Holzessig betrifft, so sind Holzgeist und Aceton weit flüchtiger als Essigsäure, sie können deshalb durch fractionirte Destillation abgeschieden werden. Die zurückbleibende unreine Essigsäure wird an eine Base gebunden, das entstandene essigsaure Salz durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt und durch Destillation die reine Essigsäure gewonnen.

Holzgeist. Bei der Destillation des rohen Holzessigs erhält man rohen Holzgeist. Rectificirt man den rohen Holzgeist über Aetzkalk, so erhält man ein Destillat, welches nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation von freier Essigsäure befreit, im Wesentlichen aus dem eigentlichen Holzgeist und Aceton besteht.

Kreosot. Das Kreosot, Bioxytoluol, von Reichenbach entdeckt, ist eine ölartige, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von brennendem Geschmack und eigenthümlichem, penetrantem, rauchähnlichem Geruche. Sein spec. Gewicht = 1,040; der Siedepunkt = 203°. Es löst sich nur wenig im Wasser (*Aqua kreosotata*), leicht dagegen in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Es löst Phosphor, Jod und Schwefel in grosser Menge, ausserdem die organischen Basen, verschiedene unorganische Salze, Harze, Farbstoff etc. Das Kreosot fällt Gummi und Eiweiss, nicht aber Leim.

Salpetersaures Silber mit Kreosot erwärmt, wird unter Bildung eines Silberspiegels reducirt. Es wirkt im hohen Grade antiseptisch und ist das wirksame Princip des Rauches und des Holzessigs; es wirkt ferner blutstillend (*Aqua Binelli.*) Zur Darstellung des Kreosots giebt es viele Vorschriften. Eine der besseren besteht darin, Holztheer, besonders Buchenholztheer abzudestilliren, das aus mehreren Schichten bestehende Destillat fractionirt zu destilliren, und den Theil, der schwerer als Wasser ist, aufzufangen, diesen Theil in Kalilauge zu lösen, aus der Lösung mit Schwefelsäure niederzuschlagen, das erhaltene Kreosot mit Wasser zu waschen und von Neuem über Kaliumhydroxyd zu destilliren. Das ächte Buchenholzkreosot ist ein Gemisch von Phenol, Kresol und Phlorol mit Kreosol und Guajacol. Letztere sind zu betrachten als Aether der Oxyphensäure.

Naphtalin. Das Naphtalin $C_{10}H_8$ bildet sich, wenn organische Substanzen, wie Alkohol, Oele, Harze, bei lebhafter Rothglühhitze zersetzt werden; hauptsächlich ist es aber im Steinkohlentheer enthalten und tritt als Nebenproduct bei der Bereitung des Leuchtgases auf. Man stellt es durch Destillation des Steinkohlentheers dar. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es in weissen, dünnen und ausserordentlich leichten Blättchen, die sich in Wasser, leichter aber in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen lösen; es schmilzt bei 80°, siedet bei 218°, sublimirt aber bei weit niederer Temperatur. Mit Pikrinsäure geht es eine Verbindung ein. Das Naphtalin verhält sich in chemischer Beziehung analog dem Benzol; mit Salpetersäure giebt es Verbindungen, in welchen ein oder mehrere Moleküle Wasserstoff durch ein oder mehrere Moleküle Untersalpetersäure ersetzt sind. Die Analogie in der Zusammensetzung der Phenyl- und Naphtylverbindungen ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

Phenylreihe:		*Naphtylreihe:*	
Benzol	C_6H_6	Naphtalin	$C_{10}H_8$
Nitrobenzol	$C_6H_5(NO_2)$	Nitronaphtalin	$C_{10}H_7(NO_2)$
Anilin	C_6H_7N	Naphtylamin	$C_{10}H_9N$.

Das Naphtylamin $C_{10}H_9N$ bildet sich aus dem Nitronaphtalin durch die Einwirkung von Eisen und Essigsäure. Es ist eine weisse, krystallinische Masse, welche eben so wie das Anilin die Eigenschaft besitzt, durch oxydirende Agentien in gefärbte Verbindungen übergeführt zu werden. Die wichtigsten der Naphtalinfarben sind das Naphtalinroth (Magdalaroth) und das Martiusgelb. Bei fortgesetzter Behandlung von Naphtalin mit Salpetersäure bilden sich

Oxalsäure und Phtalsäure $C_8H_6O_4$, welche Säure sich auch beim Behandeln von Alizarin mit Salpetersäure erzeugt. Beim Erhitzen mit Kali liefert die Phtalsäure Benzoësäure (vergl. Seite 527).

Anthracen. Das Anthracen $C_{14}H_8$ kommt ebenfalls in dem Steinkohlentheere vor. Es krystallisirt in kleinen weissen monoklinoëdrischen Tafeln, die bei 213° schmelzen, bei 360° sieden, sich wenig in Alkohol, leichter in Benzol lösen und sich mit Pikrinsäure zu einer in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung vereinigen. Mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Schwefelsäure und chromsauren Kalium geht es über in Anthrachinon (Oxyanthracen) $C_{14}H_8O_2$, eine in gelblichen Nadeln krystallisirende, bei 257° schmelzende Substanz, welche beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Anthrachinonsulfosäure $C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix}\right.$ bildet. Durch Schmelzen dieser Säure mit Natriumhydroxyd bildet sich Alizarin $C_{14}H_8O_4$:

$$C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix}\right. + 2\,NaOH = C_{14}H_8O_4 + 2\,Na_2SO_3.$$

Das Alizarin (vgl. Seite 478) ist Dihydroxylanthrachinon $C_{14}H_6\begin{matrix}O_2\\(OH)_2\end{matrix}$ und das Purpurin, welches das Alizarin in die Krappwurzel begleitet Trihydroxylanthrachinon $C_{14}H_5\begin{matrix}O_2\\(OH)_3\end{matrix}$. Durch die Möglichkeit der Ueberführung des Anthracens in Alizarin ist das Anthracen ein überaus wichtiger Körper geworden.

Paraffin. Das Paraffin entsteht neben anderen Stoffen bei der trocknen Destillation der verschiedensten organischen Substanzen, namentlich Torf, Braunkohlen, des Wachses etc. Auch findet es sich in grösserer oder geringerer Menge im Petroleum gelöst, so namentlich in dem indischen Rangoontheer. Es ist eine weisse wachsähnliche Substanz, geruch- und geschmacklos, im geringen Grade fettig anzufühlen von 0,877 spec. Gewicht und schmilzt bei 45—65°. Das Paraffin hat wichtige Anwendungen als Kerzenmaterial in der Industrie gefunden. Gewisse Mineralien, wie der Ozokerit, scheinen auch wesentlich aus Paraffin zu bestehen. Das Paraffin ist ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{42}$, $C_{21}H_{44}$ und $C_{22}H_{46}$. Das neben dem Paraffin bei der trockenen Destillation von Torf, Braunkohle u. dergl. sich bildende Solaröl (von 0,830 spec. Gewicht) findet als Lampenöl Verwendung.

Destillation thierischer Substanzen.

Destillation thierischer Substanzen. Wenn man thierische Substanzen, wie Knochen, Horn etc. der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man hauptsächlich ein brenzliches Oel, das Knochenöl (*Oleum cornu cervi*), das als ein Gemenge von verschiedenen Brandharzen und Brandölen mit cyan- und ammoniakhaltigen Substanzen und ausserdem einer Anzahl künstlicher, organischer Basen zu betrachten ist. Die flüchtigeren Theile dieses Oeles, durch Destillation mit Wasser getrennt und durch wiederholte Destillation gereinigt, bilden das *Oleum animale Dippelii* der älteren Pharmacopöen. Das rohe Knochenöl ist von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe; sein spec. Gewicht = 0,970; sein Geruch ist eigenthümlich unangenehm und mit dem des Ammoniak's vermischt. Die in diesem Oele enthaltenen flüchtigen Basen werden durch Destillation abgeschieden. Die meisten derselben kommen aber auch als Producte der trockenen Destillation anderer, als thierischer Substanzen vor; so treffen wir z. B. das Chinolin in dem Steinkohlentheer, wir erhalten es aber auch als Product der trockenen Destillation des Chinins, Cinchonins, Strychnins etc. Die hauptsächlichsten dieser Basen sind das Anilin, Chinolin (Leukol), Lepidin, Picolin (Odorin), Lutidin, Pyrrhin, Petinin, welche schon bei den flüchtigen Basen (Seite 556) abgehandelt worden sind.

Producte der Destillation pflanzensaurer Salze.

Die **Producte der trockenen Destillation der Säuren** sind schon zum grossen Theil bei der Metamorphose der Säuren erwähnt worden. Wenn man die Calciumsalze (oder andere Salze) gewisser organischer Säuren der trockenen Destillation unterwirft, so zerfällt die Säure in einen neuen flüchtigen Körper und in Kohlensäure, die mit Calcium verbunden zurückbleibt. Man hat die so entstandenen Körper **Acetone** oder **Ketone** genannt. Es bildet z. B.:

Essigsaures Calcium	$2\,C_2H_3CaO_2$ — CO_2	=	Aceton	C_3H_6O
Buttersaures Calcium	$2\,C_4H_5CaO_2$ — CO_2	=	Butyron	$C_7H_{14}O$
Valeriansaures Calcium	$2\,C_5H_7CaO_2$ — CO_2	=	Valeron	$C_9H_{18}O$

Die zu den Ketonen gehörigen Körper sind farblos, entzündlich, flüchtig, neutral, schwer löslich im Wasser, leicht löslich im Weingeist und Aether und leichter als Wasser; sie sind flüchtig wie Aceton, Butyron und Valeron, oder fest wie Caprylon und Margaron. Durch Behandeln mit schmelzendem Kaliumhydroxyd können die Ketone in Säuren übergeführt werden. Was die Constitution der Ketone betrifft, so lassen sie sich, wie bereits Seite 399 gesagt, betrachten als Producte der Umsetzung eines Hydrürs und des entsprechenden

Aldehyds; sie sind abgeleitet vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, in welchem 1 Atom H durch ein Alkoholradikal, das andere H durch ein einatomiges Säureradikal ersetzt ist.

Aceton. Das Aceton C_3H_6O oder $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_3\end{matrix}\right.$ bildet sich als Product der trockenen Destillation des essigsauren Calciums, der Weinsäure, des Zuckers und macht einen Bestandtheil des rohen Holzgeistes aus; auch findet es sich zuweilen im pathologischen Harn. Es erscheint als eine farblose, angenehm ätherisch riechende und campherartig schmeckende Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt, angezündet mit hellleuchtender Flamme brennt, bei 56° siedet und ein spec. Gewicht von 0,814 besitzt. Mit zweifach-schwefligsauren Alkalien bildet das Aceton krystallisirbare Verbindungen. Mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, nimmt das Aceton 1 Molekül Wasserstoff auf und verwandelt sich in Propylalkohol ($C_3H_6O + H_2 = C_3H_8O$). Durch die Einwirkung starker Säuren wird das Aceton so zerlegt, dass sich Wasser ausscheidet und sich Oenyloxyd (Oenyläther, Mesityloxyd) $C_6H_{10}O$, eine nach Pfeffermünze riechende Flüssigkeit, die bei 120° siedet, bildet. Wenn man ein Gemenge von Aceton mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, so erhält man das Oenol (Mesitilol, Mesitilen) C_9H_{12}, einen bei 160° siedenden Körper. Beim Behandeln von Aceton mit Natrium bildet sich ein krystallinisches Product, das Pinakon $C_6H_{21}O$.

Metaceton. Mit dem Aceton ist nicht das Metaceton $C_6H_{10}O$ zu verwechseln, das sich nebst Aceton bei der trockenen Destillation von Stärke, Zucker, Gummi etc. mit Kalk bildet. Es unterscheidet sich von dem Aceton durch seine Unlöslichkeit im Wasser. Es siedet bei 84°. Wenn man das Metaceton mit Kalikalk behandelt oder mit zweifach-chromsaurem Kalium und Schwefelsäure destillirt, so erhält man Propionsäure.

Amide, Aminsäure, Imide und Nitrile.

Amide, Aminsäuren, Imide und Nitrile. Es giebt eine gewisse Klasse von Körpern, die meist als Zersetzungsproducte organischer Verbindungen anzusehen sind, und die Eigenschaft haben, beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge

Ammoniak zu entwickeln, ohne dass letzteres in ihnen präformirt erhalten war. In diesen Verbindungen nahm man früher die hypothetischen Körper NH_2 = Amid und NH = Imid an. Nach der gegenwärtigen Anschauungsweise deriviren die Amide vom Typus Ammoniak, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch Säureradikale ersetzt ist. Je nachdem das Säureradikal ein ein-, zwei- oder dreiatomiges ist, unterscheidet man

1) Monamide z. B. Acetamid $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$;

2) Diamide z. B. Oxamid $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$;

3) Triamide z. B. Citramid $\left.\begin{matrix} C_6H_5O_4 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3$.

Die Imide entstehen meist (jedoch nicht stets) aus dem Typus H_3N durch Substitution von 2 At. H durch 1 Mol. eines zweiatomigen Säureradikales z. B. Succinimid $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Die Nitrile, welche aus den Ammoniaksalzen vieler organischen Säuren durch Austreten von 2, 4 oder 6 Molekülen H_2O, je nachdem die Säure ein-, zwei oder dreibasisch war, entstehen, sind die Cyanüre der Alkoholradikale und lassen sich vom Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ ableiten, in welchem 1 Atom H durch Cyan, das andere Atom H durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.

Acetonitril (Methylcyanür) $C_2H_3N = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\right\}$

Propionitril (Aethylcyanür) $C_3H_5N = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\}$

Die Aminsäuren (vergl. Seite 401) können von dem gemischten Typus $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ abgeleitet werden, in welchem 1 Mol. Wasserstoff (H_2) durch 1 Molekül eines zweiatomigen Säureradikales ersetzt sind, z. B.

Oxaminsäure $\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$ Succinaminsäure $\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$

Von den Monamiden sei angeführt:

Acetamid. das Acetamid $C_2H_5NO = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N$, das bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem Natrium und Salmiak, oder durch Zerlegen von Essigäther mit Ammoniak sich bildet. Es ist fest, krystallinisch, zerfliesslich, schmilzt bei 78⁰ und siedet bei 221⁰. Zerlegt man Essigäther anstatt mit Ammoniak mit Aethylamin, so erhält man das Aethylacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$.

Benzamid. Das Benzamid $C_7H_7NO = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $C_6H_5 . CONH_2$ bildet sich durch Zersetzen der Hippursäure mittelst Bleisuperoxyd, und bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzoyl. Aus der siedendheissen Lösung scheidet es sich beim raschen Erkalten in dem Kaliumchlorat ähnlichen Blättchen, bei langsamem Abkühlen dagegen in feinen seidenartigen Krystallnadeln aus; es schmilzt bei 115⁰ zu einer wasserhellen Flüssigkeit, siedet bei 288⁰ und lässt sich unverändert destilliren. Es löst sich fast nicht im Wasser, leicht aber im Alkohol und Aether.

Von den Diamiden erwähnen wir:

Oxamid. das Oxamid $C_2H_4N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$; es entsteht 1) durch Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak bei möglichst geringer Temperatur, wo dasselbe zum Theil auch sublimirt; 2) durch Schütteln von Oxaläther (oxalsaurem Aethyl) mit Ammoniak; 3) bei der Oxydation von Ferrocyankalium mit Salpetersäure; 4) beim Zusammenbringen von Cyan mit Wasser bei Gegenwart von Aldehyd, wobei letzteres die Elemente von Cyan und Wasser zu Oxamid vereinigt ($C_2N_2 + 2H_2O = C_2H_4N_2O_2$). Es bildet ein geruch- und geschmackloses, weisses, im Wasser unlösliches, im Alkohol und Aether etwas lösliches Pulver. Bei schnellem Erhitzen schmilzt es und zerfällt in höherer Temperatur in Cyan, Ammoniak, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Harnstoff. Durch siedendes Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien wird das Oxamid in oxalsaures Ammoniak verwandelt. Es geht mit Quecksilberoxyd eine krystallinische Verbindung ein. Beim Behandeln von oxalsaurem Aethyl mit Methylamin oder Aethylamin bilden sich die secundären Diamide, das Dimethyloxamid

$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ und das Diaethyloxamid $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

die sich dem Oxamid sehr ähnlich verhalten. Das Oxamid bildet mit der Oxalsäure eine gepaarte Säure, die Oxaminsäure $C_2H_3NO_3 = \left.\begin{matrix}NH_2 . C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O$, welche man durch Erhitzen von zweifach-oxalsaurem Ammoniak, oder durch Hindurchleiten von Ammoniakgas durch eine alkoholische Lösung von oxalsaurem Aethyl erhält. Die Oxaminsäure bildet ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser wenig löst. Bei 100° geht die wässerige Lösung der Oxaminsäure in zweifach oxalsaures Ammoniak über.

Succinamid. Das Succinamid $C_4H_8N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ entsteht, wenn Bernsteinsäureäther mit Ammoniak geschüttelt wird; es erscheint als weisser Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und aus dieser Lösung in Nadeln herauskrystallisirt. Bis auf 300° erhitzt zerfällt es in Succinimid und bernsteinsaures Ammoniak. Das Succinimid $C_4H_5NO_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N$ bildet sich auch durch Sublimiren von bernsteinsaurem Ammoniak. Es erscheint in farblosen Nadeln.

Nitrile. Die sogenannten Nitrile (vergl. Seite 400) sind bereits Seite 589 und 602 erwähnt worden.

Das Cyan und seine Verbindungen.

Cyan. Bildungsweise desselben. Das Cyan (Dicyan) C_2N_2 oder $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$ entsteht hauptsächlich, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen in Berührung mit Basen der Glühhitze ausgesetzt werden. Ausserdem bildet es sich durch Einwirkung von Ammoniakgas auf glühende Kohlen unter Mitwirkung von kohlensauren Alkalien, ohne die Mitwirkung von kohlensaurem Kali bildet sich Cyanammonium; das Cyan bildet sich ferner, wenn man ein Gemenge von Ammoniakgas und Kohlenoxydgas über erhitzten Platinschwamm leitet, oder, wenn man Schwefelammon-Sulfocarbonat mit Schwefelkalium zusammenbringt (wobei Schwefelcyankalium entsteht), ausserdem durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff bei Gegenwart einer starken Base,

bei der Einwirkung von Stickstoffgas auf erhitztes Kaliumacetylür ($C_2K_2 + N_2 = 2\,CNK$), durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf viele ätherische Oele, oder von Synaptase auf Amygdalin; endlich entsteht Cyan beim Behandeln von Pikrinsäure und Nitrobenzol mit Barytwasser und Kalilauge.

Eigenschaften des Cyans. Das Cyan ist eines von den wenigen Radikalen, die isolirt dargestellt worden sind. Es erscheint unter den gewöhnlichen Bedingungen als farbloses, stechend und der Blausäure ähnlich riechendes Gas von 1,806 spec. Gewicht, das bei einem Druck von 2,7 Atmosphären eine farblose Flüssigkeit bildet, die bei — 18° noch nicht fest wird. Bei — 34° erstarrt das Gas zu einer weissen krystallinischen Masse. Wasser löst sein 3, 5faches und Alkohol sein 23faches Volumen Cyangas auf. An der Luft lässt es sich entzünden und brennt mit charakteristisch purpurfarbener Flamme unter Freiwerden von Stickstoff zu Kohlensäure. Es verbindet sich direct mit erwärmtem Kalium und Natrium unter Feuererscheinung wie der Sauerstoff, Chlor und Schwefel und giebt Verbindungen (Cyanüre und Cyanide), welche den Oxyden, Chloriden und Sulfiden analog zusammengesezt sind.

Darstellung des Cyans. Man stellt das Cyan dar, indem man getrocknetes Cyanquecksilber auf dieselbe Weise und in dem nämlichen Apparate erhitzt, wie beim Sauerstoff (siehe Seite 42), aus dem Quecksilberoxyde dargestellt, angegeben wurde. Das sich entwickelnde Cyan wird unter Quecksilber aufgefangen. Wohlfeiler ist die Darstellung durch Erhitzen eines Gemenges von Cyankalium mit Quecksilberchlorid oder durch gelindes Erhitzen von Quecksilberchlorid und Blutlaugensalz.

Paraycan. Aus einer Lösung von Cyan in wässerigem Ammoniak, Wasser, Alkohol und aus der Blausäure setzt sich eine braune Substanz, die Azulmsäure ab, welche nach dem Glühen ein braunschwarzes, nicht flüchtiges, schwer zu verbrennendes Pulver liefert, welches dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cyan hat und sich bei hoher Temperatur in Cyangas umwandelt. Man nennt diesen Körper Paracyan C_3N_3. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man das beim Glühen von Cyansilber zurückbleibende Paracyansilber durch Salpetersäure vom Silber befreit, den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung mit Wasser verdünnt, wodurch Paracyan gefällt wird; oder durch eine Cyankaliumlösung Chlorgas leitet. Dieselbe ist nur wenig untersucht. Wenn man Azulmsäure in Salpetersäure löst und die Lösung

mit Wasser vermischt, so erhält man ein gelbes Pulver mit sauren Eigenschaften, die Paracyansäure $C_8N_8O_2$.

Paracyansäure.

Oxydationsstufen des Cyans.

Das Cyan lässt sich direct nicht mit dem Sauerstoff verbinden, indirect lassen sich aber vier Verbindungen darstellen, die sämmtlich gleiche procentische Zusammensetzung, aber zum Theil verschiedenes Moleculargewicht haben. Diese vier Verbindungen sind:

Cyansäure	CHNO
Knallsäure	$C_2H_2N_2O_2$
Cyanursäure	$C_3H_3N_3O_3$
Isocyansäure	$C_3H_3N_3O_3$.

Cyansäure.

Die Cyansäure CN . OH oder $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$ erscheint als farblose Flüssigkeit von höchst stechendem Geruch, die, auf die Haut gebracht, ebenso heftig wie die Flusssäure einwirkt und Blasen bildet. Eine charakteristische Eigenschaft dieser Säure ist, dass sie über 0° nicht bestehen kann und bei dieser Temperatur eine merkwürdige Umsetzung ihrer Bestandtheile erleidet. Aus der Kältemischung herausgenommen, beginnt die Säure unter heftiger Explosion zu sieden und verwandelt sich dabei in eine amorphe, weisse, indifferente Masse, in das Cyamelid. Man erhält die Cyansäure durch Destillation der mit ihr isomeren Cyanursäure. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt sie sich unter Freiwerden von Wärme in zweifach kohlensaures Ammoniak. ($CNOH + 2H_2O = (NH_4)HCO_3$). Die Cyansäure bildet mit den Basen die cyansauren Salze, aus welchen die Säure durch stärkere Säuren nicht abgeschieden werden kann, da dieselbe, wie gesagt, bei Gegenwart von Wasser in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt. Von den Salzen sind zu erwähnen das cyansaure Kalium CNOK, das sich neben Cyankalium bei der Einwirkung von Cyan auf wässerige Alkalien erzeugt; am besten stellt man es dar, indem man in 1 Th. schmelzendes Cyankalium 3—4 Th. Bleioxyd einträgt ($KCy + PbO = \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + Pb$) oder ein Gemenge von trockenem Ferrocyankalium mit Braunstein entzündet und den Rückstand mit heissem Wasser auszieht. Das cyansaure Kalium wird zur Darstellung cyansauren Ammoniaks, und dieses wieder durch Umsetzung der Atome zur Darstellung des Harnstoffs (siehe Seite 574) benutzt.

Cyansaure Salze.

Knallsäure.

Die Knallsäure $C_2H_2N_2O_2$ (der Stickstoff der Knallsäure ist nur zur Hälfte als Cyan, zur anderen Hälfte als Untersalpetersäure vorhanden) ist ein Cyan enthaltender Nitrokörper und

nur in Verbindung mit Basen bekannt. Die knallsauren Salze oder Fulminate, unter denen das Quecksilber- und Silbersalz die wichtigsten sind, werden dargestellt, indem man 1 Th. Silber oder 1,6 Th. Quecksilber in 20 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gewichte löst und die Auflösung mit 27 Th. Alkohol vermischt; es tritt eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung sich die knallsauren Salze krystallinisch abscheiden. Diese Salze dürfen nur mit der äussersten Vorsicht gehandhabt und selbst nicht im feuchten Zustande mit einem harten Körper berührt werden, da dieselben heftig explodiren. Bringt man in die Lösung der genannten Salze Kupfer, Eisen oder Zink in metallischem Zustande, so lässt sich das Quecksilber und das Silber vollständig abscheiden und man erhält die entsprechenden Kupfer-, Eisen- und Zinksalze. Alkalien und alkalische Erden scheiden aus den Lösungen dieser Metallsalze nur die Hälfte des Oxydes ab und es entsteht ein Doppelsalz, z. B. knallsaures Kupfer-Kalium; aus diesem Salze lässt sich durch Schwefelkalium knallsaures Kalium erhalten. Das Knallquecksilber (knallsaures Quecksilberoxyd) $C_2HgN_2O_2$ bildet weisse durchsichtige Krystallnadeln, die sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösen und bis zu 186° erhitzt oder heftig gestossen mit grossem Knalle detoniren. Es dient mit Salpeter gemengt zum Füllen der Zündhütchen. Das Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$ erscheint in weissen, seideglänzenden Nadeln, die noch leichter als die Quecksilberverbindung explodiren.

Cyanursäure. Die Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ oder $C_3N_3(OH)_3$ krystallisirt aus ihrer wässerigen Lösung mit 2 Molek. Wasser in farblosen Prismen, welche bei 100° Wasser verlieren. Sie löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Mit Säure gekocht zerfällt sie in Kohlensäure und Ammoniak. Bei der Destillation wird sie in Cyansäure umgesetzt. Man erhält die Cyanursäure durch vorsichtiges Erhitzen von Harnstoff, so lange noch Ammoniak entweicht; die Cyanursäure bleibt als weisse Masse zurück:

$$\underbrace{3\,CH_4N_2O}_{\text{Harnstoff}} = 3\,NH_3 + \underbrace{C_3H_3N_3O_3}_{\text{Cyanursäure.}}$$

Man erhält sie ferner bei der trockenen Destillation der Harnsäure, sowie durch Erhitzen von Mellon mit concentrirter Schwefelsäure. Mit den Basen bildet die Cyanursäure, ähnlich der Phosphor-

säure, drei Reihen von Salzen, aus welchen die Säure durch Salz- und Salpetersäure vollständig abgeschieden wird.

Cyamelid. Das Cyamelid oder die unlösliche Cyanursäure CHNO, deren Darstellung bei der Cyansäure erwähnt wurde, bildet eine weisse, amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, welche durch concentrirte Schwefelsäure in Ammoniak, Kohlensäure und Wasser zerlegt wird und bei der Destillation sich wieder in Cyansäurehydrat verwandelt.

Isocyanursäure. Die Isocyanursäure (Fulminursäure) $C_3H_3N_3O_3$ (mit der Cyanursäure isomer) ist eine einbasische Säure, welche durch die Einwirkung von Chlorkalium oder Salmiak auf Knallquecksilber sich bildet. Sie erscheint als eine gelbliche, kaum krystallinische Masse, welche beim Erwärmen schwach detonirt und sich in Wasser leicht löst.

Chlorverbindungen des Cyans. Das Chlor verbindet sich mit dem Cyan zu drei polymeren Verbindungen; diese Körper sind:

das gasförmige Chlorcyan	CNCl	oder	CyCl
das flüssige Chlorcyan	C_2NCl_2	„	Cy_2Cl_2
das feste Chlorcyan	$C_3N_3Cl_3$	„	Cy_3Cl_3

Das gasförmige Chlorcyan CNCl bildet sich beim Leiten von Chlorgas in wasserhaltige Cyanwasserstoffsäure; es ist farblos, äusserst giftig, von unerträglichem, die Augen heftig angreifendem Geruche, von 2,1 spec. Gewicht, wird bei niederer Temperatur oder bei geringem Drucke schon fest, wird vom Wasser und Alkohol absorbirt und verwandelt sich am Sonnenlichte in eine gelbe ölartige Flüssigkeit.

Das flüssige Chlorcyan $C_2N_2Cl_2$ entsteht, wenn man Chlorcyanwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd destillirt. Es erscheint als eine farblose, die Augen und Schleimhäute stark angreifende, bei $+ 16^0$ siedende, bei $- 5^0$ krystallinisch erstarrende Flüssigkeit.

Das feste Chlorcyan $C_3N_3Cl_3$ bildet sich, wenn man Cyan- oder Chlorcyanwasserstoffsäure mit trockenem Chlorgas zusammenbringt; es erscheint als weisser, fester Körper, der mäuseähnlich riecht, stechend schmeckt, bei 140^0 schmilzt, bei 190^0 sich verflüchtigt; beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Chlorwasserstoffsäure und Cyansäure.

Cyanwasserstoffsäure. Die wasserfreie. Das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoff nur in einem Verhältnisse zu Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure CNH oder $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}$. Sie kommt nie in der Natur

fertig gebildet vor; ihre Bildungsweise fällt mit der des Cyans zusammen. Im wasserfreien Zustande stellt sie eine farblose Flüssigkeit vom Geruch der bitteren Mandeln dar; ihr spec. Gewicht = 0,69 bei 17°. Bei — 15° krystallisirt sie in kleinen Nadeln; bei 26,5° siedet sie. Sie löst sich im Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss. Diese Lösungen reagiren schwach sauer und zersetzen sich sehr bald unter Abscheidung von Azulmsäure. Durch starke Säuren wird sie bei Gegenwart von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt ($CNH + 2H_2O = CH_2O_2 + NH_3$). An der Luft entzündet, verbrennt sie mit blauer Farbe zu Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Stickstoff. Wasserstoff im Momente des Freiwerdens verwandelt sie in Methylamin ($CNH + 2H_2 = CH_5N$). — Man erhält die wasserfreie Blausäure: 1) indem man Cyanquecksilber mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiesst ($(CN)_2Hg + 2HCl = 2CNH + HgCl_2$), die entweichende dampfförmige Blausäure über Marmor- und Chlorcalciumstückchen leitet und in einer abgekühlten Vorlage sich condensiren lässt; 2) indem man Cyanquecksilber mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt ($(CN)_2Hg + H_2S = 2CNH = HgS$); 3) durch Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak in einer Retorte bis auf 200° ($CH(NH_4)O_2 = CNH + 2H_2O$).

Reagentien auf Blausäure. Die Cyanwasserstoffsäure oder die Gegenwart eines löslichen Cyanmetalles lässt sich in einer Flüssigkeit auf folgende Weise nachweisen. Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen käsigen Niederschlag, der sich in Salpetersäure nicht, wohl aber in Ammoniak löst und mit Salpetersäure übergossen, einen Geruch nach Blausäure entwickelt. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Cyanwasserstoffsäure zum Theil reducirt. Wird eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit Aetzkali und dann mit Eisenoxydul-oxydlösung vermischt, darauf mit einer hinreichenden Menge von Salzsäure versetzt, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag von Berlinerblau. Die Bildung von Schwefelcyanammonium, wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit Schwefelammonium zusammenbringt, dient als empfindliches Reagens auf Blausäure, da die geringsten Mengen von Schwefelcyanverbindungn durch Eisenoxydsalze blutroth gefärbt werden.

Die wasserhaltige Blausäure. Die wasserhaltige Blausäure (*acid. hydrocyanicum*) ist eine Auflösung der wasserfreien im Wasser; man stellt sie dar, indem man Ferrocyankalium oder Cyankalium mit wässeriger Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Weinsäure zersetzt und überdestillirt, oder ohne Destillation, indem man Cyanbarium in Wasser

löst, das Barium mit Schwefelsäure ausfällt und die über dem Bariumniederschlage stehende wässerige Blausäure abgiesst. Zur Conservation der wasserhaltigen Blausäure hat man geringe Mengen von Säuren, vorzüglich von Ameisensäure, vorgeschlagen. Die Menge der in einer Flüssigkeit enthaltenen Blausäure bestimmt man durch Fällen mit salpetersaurem Silber, Trocknen und Wägen des entstandenen Cyansilbers. 5 Th. Cyansilber entsprechen einem Theil wasserfreier Blausäure. Sowohl als Gas eingeathmet, als sonst in den Körper gebracht, wirkt Blausäure als das tödtlichste Gift und bewirkt schon in kleinen Mengen Kopfweh und Lähmung. Als Gegenmittel wird verdünntes Ammoniak innerlich und äusserlich empfohlen.

Cyanmetalle.

Nur wenige Metalle, so z. B. Kalium und Natrium, vereinigen sich direct mit dem Cyan zu *Cyanmetallen*; die übrigen dieser Verbindungen entstehen 1) durch doppelte Zersetzung oder 2) indem man Metalloxyde mit Cyanwasserstoffsäure zusammenbringt. Die Cyanverbindungen der Metalle der Alkalien sind ebenso giftig als die Blausäure, werden durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, leicht zersetzt, und ertragen eine hohe Temperatur, ohne verändert zu werden. Die Cyanverbindungen der schweren Metalle, wie Cyaneisen, zersetzen sich in der Hitze in Kohlenstoffmetall und in Stickstoff, die Cyanverbindungen der edlen Metalle endlich zerfallen beim Erhitzen entweder in Cyan und Metall (Cyanquecksilber) oder in Paracyanmetall und Metacyan (Cyansilber). Man unterscheidet *Cyanüre* und *Cyanide*. Einige Cyanmetalle haben die Eigenschaft, sich unter einander zu verbinden und Doppelcyanüre zu bilden, die sich anders verhalten als die einfachen Cyanmetalle und deshalb als gepaarte Verbindungen betrachtet werden können.

Die wichtigeren Cyanmetalle und Doppelcyanüre. Cyankalium.

Das *Cyankalium* CNK oder KCy krystallisirt in weissen Würfeln, ist von alkalischem, bittermandelartigem Geschmack und kann bei Abschluss der Luft ohne Veränderung geschmolzen werden. Bei Zutritt der Luft geht es im geschmolzenen Zustande in cyansaures Kalium über. Wegen der Eigenschaft beider Bestandtheile des Cyankaliums, Sauerstoff aufzunehmen, ist Cyankalium eines der stärksten Reductionsmittel. Es löst sich in Wasser und Weingeist. Die wässerige Lösung zerfällt beim Kochen in Ammoniak und in ameisensaures Kalium. Es löst die unlöslichen Cyanmetalle auf und bildet mit denselben Doppelcyanüre. — Man erhält das Cyankalium aus dem Ferrocyankalium, indem man diese Verbindung zuerst durch Trocknen vom Krystallwasser befreit und dann in einem Porzellantiegel schmilzt, so lange noch Stickstoff ent-

weicht, und das geschmolzene Cyankalium vom unlöslichen Kohlenstoffeisen abgiesst;

$$\underbrace{K_4FeCy_6}_{\text{Ferrocyankalium}} = \underbrace{4\,CNK}_{\text{Cyankalium}} + \underbrace{FeC_2}_{\text{Kohlenstoffeisen.}} + N_2$$

Nach Liebig schmilzt man Ferrocyankalium mit kohlensaurem Kali zusammen:

$$\underbrace{2\,K_4FeCy_6}_{\text{Ferrocyankalium}} + \underbrace{2\,K_2CO_3}_{\text{kohlens. Kali}} = \underbrace{10\,CNK}_{\text{Cyankalium}} + \underbrace{2\,CNOK}_{\text{cyans. Kali.}} + 2\,CO + 2\,FeO.$$

Man benutzt in der analytischen Chemie das Cyankalium als Reductionsmittel, sowie zur Trennung des Nickels vom Kobalt und des Palladiums von den anderen Platinmetallen. In der Technik, namentlich in der galvanischen Vergoldung und Versilberung und als Reductionsmittel findet es vielfache Anwendung.

Cyanquecksilber. Das Cyanquecksilber $(CN)_2Hg$ krystallisirt in wasserfreien tetragonalen Prismen, die sich leicht in Wasser lösen und in der Hitze in Cyan und Quecksilber zerfallen. Nach dem Palladium hat das Quecksilber die grösste Verwandtschaft zum Cyan. Das Cyanquecksilber verbindet sich mit Jodkalium, chromsaurem und ameisensaurem Kalium zu krystallinischen Verbindungen. Man erhält das Cyanquecksilber, indem man Quecksilberoxyd in wässeriger Blausäure löst; aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Cyanquecksilber ab.

Cyansilber. Das Cyansilber CNAg entsteht, wenn zu einer Lösung von salpetersaurem Silber Blausäure oder Cyankalium gesetzt wird, als weisser, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, der durch Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Blausäure, von siedender Salpetersäure unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt wird. Eine Auflösung des Cyansilbers in Cyankalium dient zur Versilberung auf galvanischem Wege, ebenso wie eine Auflösung von Goldpulver in Cyankalium zum Vergolden. Das Cyansilberkalium KCy, AgCy ist für die Ermittelung des Gehaltes der officinellen Blausäure an Cyanwasserstoff von Wichtigkeit.

Cyaneisen. Das Eisencyanür $(CN)_2Fe$, sowie das Eisencyanid $(CN)_6Fe_2$ sind beide noch nicht für sich dargestellt worden, sondern nur in ihren Verbindungen als Doppelcyanüre bekannt;

ersteres soll sich bilden, wenn man Berlinerblau mit Schwefelwasserstoff digerirt oder Ferrocyankaliumlösung mittelst Salzsäure fällt. Es soll ein weisses, krystallinisches Pulver darstellen, dass sich an der Luft blau färbt.

Die wichtigsten Verbindungen des Eisencyanürs sind die mit Cyankalium zu Ferrocyankalium, mit Eisencyanid zu Berlinerblau und mit Wasserstoff zu Ferrocyanwasserstoffsäure.

Blutlaugensalz. Das Ferrocyankalium (Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür) $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ krystallisirt in wachsglänzenden, gelben tetragonalen Tafeln. Es löst sich in 4 Th. kaltem und in 2 Th. siedendem Wasser und ist unlöslich im Alkohol. Es schmilzt bei gelinder Wärme und verliert sein Krystallwasser; in der Hitze wird es in Kohlenstoffeisen, Cyankalium und Stickstoff zersetzt. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich aus dem Ferrocyankalium ein Theil des Cyans als Blausäure, ein anderer Theil bleibt mit Eisen verbunden zurück. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt das Ferrocyankalium Kohlenoxydgas. Durch Chlor geht es unter Austreten von Kalium in Ferridcyankalium über, durch Salpetersäure wird es in Nitroprussidkalium übergeführt, mit Schwefel geschmolzen bildet es Schwefelcyankalium. Wenn man zur Auflösung dieses Salzes ein Metalloxyd setzt, so nimmt das Kalium den Sauerstoff und die Säure des zugesetzten Salzes auf, sein Cyan geht an das Metall und die neue Verbindung fällt gewöhnlich als Ferrocyanür nieder; z. B. schwefelsaures Kupfer und Ferrocyankalium geben schwefelsaures Kalium und Ferrocyankupfer als rothbraunen Niederschlag. Man bedient sich deshalb häufig des Ferrocyankaliums zur Entdeckung gewisser Metalloxyde.

Man stellt das Ferrocyankalium dar, indem man Potasche in einem eisernen Kessel schmilzt, und in die geschmolzene Masse nach und nach Thierkohle, die durch trockene Destillation von Leder, Klauen, Blut etc. gewonnen wird, und stickstoffhaltig ist, schüttet. Der Stickstoff verbindet sich mit der Kohle bei Gegenwart von Kalium zu Cyankalium, der Schwefel der angewendeten organischen Stoffe bildet mit dem Eisen Schwefeleisen. Die geschmolzene Masse (die Schmelze), die kein fertig gebildetes Ferrocyankalium, sondern nur Cyankalium und Schwefeleisen enthält, wird mit Wasser ausgelaugt, wo durch gegenseitige Zersetzung von Cyankalium und Schwefeleisen Ferrocyankalium und Schwefelkalium sich bilden, welches erstere aus der Flüssigkeit durch Abdampfen und Krystallisirenlassen erhalten wird. In der neueren Zeit hat man angefangen,

den Stickstoff der atmosphärischen Luft direct zur Darstellung von Ferrocyankalium zu benutzen, indem man Luft über ein in der Weissglühhitze befindliches Gemenge von Potasche und Kohle leitet und die Masse sodann wie oben angegeben behandelt. Auch aus dem Schwefelcyankalium (mittelst Schwefelkohlenstoff dargestellt) erhält man durch Glühen mit Eisen Ferrocyankalium.

Berlinerblau. Wenn man die Lösung von Ferrocyankalium in eine Lösung von Eisenchlorid oder in die eines Eisenoxydsalzes giesst, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag von Ferri-Ferro-Cyanid (Eisencyanür-Cyanid) $Fe_7(CN)_{18} + nH_2O$. Der Niederschlag enthält etwas Ferrocyankalium chemisch gebunden und wird neutrales Berlinerblau genannt. Setzt man zu einer Eisenoxydullösung Ferrocyankalium, so entsteht ein weisser Niederschlag, der an der Luft oder durch oxydirende Agentien allmälig blau wird; er besteht dann aus Eisencyanür-cyanid und Eisenoxyd und heisst dann basisches Berlinerblau; nach vollständigem Entfernen der Salze durch Auswaschen ist diese Verbindung in reinem Wasser mit blauer Farbe löslich, aus welcher Lösung sie dann durch Salzsäure und verschiedene Salze, aber nicht durch Alkohol abgeschieden werden kann. — Im Grossen stellt man das Berlinerblau dar, indem man 4 Th. aufgelöstes Ferrocyankalium mit 3 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul mischt, den entstandenen schmutzig blauen Niederschlag, aus neutralem Berlinerblau und weissem Eisencyanür bestehend, mit 2 Th. Salpetersäure, $1^1/_2$ Th. Schwefelsäure und Wasser kocht, wodurch er schön blau und vom Eisenoxyd befreit wird. Reines Berlinerblau ist dunkelblau von kupferartigem Glanze, wird von verdünnten Säuren nicht verändert, und von concentrirter Schwefelsäure weiss gefärbt (Unterschied vom Indig). Durch Sieden mit Wasser und Quecksilberoxyd bildet sich Cyanquecksilber. Es löst sich nicht im Wasser, wohl aber in Oxalsäure.

Turnbull's Blau. Wird eine Lösung von Ferridcyankalium mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, deren Quantität jedoch nicht zur Zersetzung des Kaliumeisencyanids hinreicht, so erhält man einen schönen blauen Niederschlag von Ferro-Ferri-Cyanid (Turnbull's Blau $Fe_6(CN)_{12} + nH_2O$.

Nitroprusside. Die Nitroprusside oder Nitroferrocyanide sind eigenthümliche Verbindungen, die sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Ferrocyankalium bilden, wobei Cyan, Stickstoff und etwas Kohlensäure entweicht, während die Säure der Nitroprusside, ausserdem Ferridcyankalium und Oxamid entstehen.

Die Nitroprussidwasserstoffsäure $H_2Fe(NO)(CN)_5$, durch Zersetzen der Silberverbindung mittelst Salzsäure erhalten, erscheint in Gestalt dunkelrother, zerfliesslicher Krystalle, die sich im Wasser, Weingeist und Aether lösen. Das Nitroprussidkalium $K_2Fe(NO)(CN)_5$ rubinrothe Krystalle, dem Ferridcyankalium ähnlich, entsteht durch Auflösen von Kaliumeisencyanür in Salpetersäure und Digestion im Wasserbade, bis Eisenoxydulsalze nicht mehr blau, sondern schieferfarbig gefällt werden, und Neutralisation der vom Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalium. Das Nitroprussidnatrium $Na_2Fe(NO)(CN)_5$, rubinrothe, achtseitige Prismen, welche dem rhombischen Systeme angehören; die Lösung derselben ertheilt kleinen Mengen von Schwefelalkalimetallen in Lösung eine prachtvolle Purpurfarbe. Diese Verbindung wird dargestellt, indem man 4 Th. zerriebenes Kaliumeisencyanür mit $5^1/_2$ Th. käuflicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, übergiesst, die Lösung im Wasserbade erwärmt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Eisenvitriollösung nicht mehr blau, sondern schmutziggrün fällt, und die Flüssigkeit sodann erkalten lässt; die vom ausgeschiedenen Salpeter abgegossene Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und aus der von dem entstehenden blauen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Verdunsten das Nitroprussidnatrium gewonnen.

Verbindung des Eisencyanürs mit Cyanwasserstoff. Die Verbindung des Cyaneisens mit Cyanwasserstoff die Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ entsteht durch Zersetzen des Bleieisencyanürs (durch Mischen von Ferrocyankalium und essigsaurem Blei erhalten) vermittelst Schwefelwasserstoff und Abfiltriren des Schwefelbleies; diese Säure bildet eine sauerschmeckende, geruchlose Flüssigkeit. Beim schnellen Erhitzen oder an der Luft zersetzt sich diese Säure, es entweicht Cyanwasserstoffsäure und Eisencyanür-cyanid bleibt zurück. Mit Metallen bildet sie die Ferrocyanüre.

Ferridcyankalium. Das Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanid) $K_3Fe(CN)_6$ krystallisirt in corallinrothen monoklinoëdrischen Säulen ohne Wasser, löst sich in 3,8 Th. Wasser, giebt mit Eisenoxydsalzen keinen, mit Eisenoxydulsalzen einen dunkelblauen Niederschlag (Turnbull's Blau). Man wendet diese Verbindung als Reagens auf Eisenoxydulsalze in der Färberei und Zeugdruckerei, sowie in der Titriranalyse als Oxydationsagens an. Dargestellt wird sie, indem man in eine Lösung von Ferrocyankalium Chlorgas leitet, bis Eisenoxyd nicht mehr gefällt wird und die Lösung

zum Krystallisiren abdampft; rothes Blutlaugensalz krystallisirt heraus, während Chlorkalium aufgelöst bleibt:

$$\underbrace{2\,K_4Fe(CN)_6}_{\text{Ferrocyankalium}} + Cl_2 = 2\,KCl + \underbrace{2\,K_3Fe(CN)_6}_{\text{Ferridcyankalium.}}$$

Das Chlor lässt sich mit gutem Erfolge durch Brom ersetzen. Man stellt es ausserdem dar, indem man eine Lösung von Ferrocyankalium mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure oder mit Bleisuperoxyd digerirt:

Ferridcyanwasserstoffsäure. Die Ferridcyanwasserstoffsäure $H_3Fe(CN)_6$ wird auf ähnliche Weise, wie die Ferrocyanwasserstoffsäure, aus Ferridcyanblei durch Schwefelsäure, aber nicht durch Schwefelwasserstoff erhalten. Sie liefert beim Abdampfen bräunliche oder rothgelbe nadelförmige Krystalle, die sich im Wasser leicht zu einer gelben Flüssigkeit lösen. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung in Blausäure und in einen grünen Körper. Mit Metallen bildet sie die Ferridcyanmetalle.

Constitution der Cyaneisenverbindungen nach Liebig und Graham. Während Berzelius die Cyaneisenverbindungen als Doppelcyanüre betrachtete, nimmt man gegenwärtig häufig mit v. Liebig in diesen Verbindungen zwei Radikale, das Ferrocyan und Ferridcyan, an. Das Ferrocyan besteht aus 1 Molek. Eisen und 6 Molek. Cyan, oder aus $Fe(CN)_6$ und wird durch das Symbol Cfy bezeichnet. Das Ferridcyan stimmt mit dem Ferrocyan überein, hat aber ein doppelt so grosses Molekulargewicht und wird somit durch das Symbol 2 Cfy bezeichnet. Die Ferrocyanmetalle sind nach dieser Ansicht nach der Formel $CfyR_4$ die Ferridcyanmetalle im Allgemeinen nach der Formel Cfy_2R_6 zusammengesetzt.

Schwefelcyan. Das Schwefelcyan (Rhodan) CNS, abgeleitet von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$, in welchem 1 At. H durch 1 Molek. Cyan ersetzt ist, ist ein hypothetisches (nach den modernen Anschauungen jedoch überflüssiger) Radikal, das als Schwefelcyanwasserstoffsäure, Thiocyansäure, Schwefelblausäure Sulfocyanwasserstoff im Speichel der Menschen und Schafe, und in gewissen Pflanzentheilen der Cruciferen vorkommt. Das aus den Senfkörnern entstehende Senföl (siehe Seite 450) ist eine Verbindung des Schwefelcyan mit Allyl, das Löffelkrautöl enthält ebenfalls Schwefelcyan. Diese Säure CNSH wird aus dem Schwefelcyankalium durch

Zersetzen mittelst Phosphorsäure und Destillation gewonnen. Sie besitzt einen sauren Geschmack und einen stechenden, an Essigsäure erinnernden Geruch. Das Schwefelcyankalium (Rhodankalium) CNSK erhält man entweder, indem man Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammon verbindet ($CS_2 + (NH_4)_2S$) und das so erhaltene Sulfocarbonat durch Schwefelkalium in Schwefelcyankalium überführt ($+ KS_2 = CNSK + (NH_4)_2S_2 + 3 H_2S$); oder indem man 46 Th. getrocknetes gelbes Blutlaugensalz, 17 Th. geglühtes kohlensaures Kalium und 32 Th. Schwefelblumen mengt, das Gemenge schmilzt und die geschmolzene Masse mit Alkohol auszieht; aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das Salz heraus; es ist von kühlendem Geschmack, bewirkt beim Auflösen in Wasser eine bedeutende Temperaturerniedrigung und hat, ebenso wie die Schwefelcyanwasserstoffsäure, die Eigenschaft, die geringste Menge eines aufgelösten Eisenoxydsalzes durch eine blutrothe Färbung zu erkennen zu geben. — Das Schwefelcyanquecksilber $(CN)_2HgS$ ist ein weisses unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter Aufblähen verbrennt und einen schwarzen voluminösen Rückstand hinterlässt. Darauf gründet sich seine Anwendung zur Darstellung der Pharaoschlangen. Der durch die Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium entstehende gelbe Körper wurde früher Schwefelcyan genannt und für das Radikal der Schwefelcyanwasserstoffsäure gehalten. Neuere Untersuchungen haben aber gelehrt, dass derselbe die Zusammensetzung $C_3N_3SH_3$ habe. Reines Schwefelcyan von der Formel $(CN)_2S$ bildet sich dagegen bei der Einwirkung von Cyansilber auf Schwefelchlorür und beim Behandeln von Schwefelcyansilber mit Jodcyan. Es bildet wasserhelle rhombische Tafeln von stechendem Geruch, die bei 65° schmelzen und dabei zum Theil sublimiren.

Anhang zum Cyan. Mellon. Wenn man den oben erwähnten gelben Körper, das sogenannte Pseudoschwefelcyan, welches bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefelcyankalium entsteht, in einer Retorte erhitzt, so entweichen neben einer geringen Menge Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und Schwefel, und es bleibt ein eigenthümlicher Körper, das Mellon (Mellan) C_9N_{13} zurück, das gleich dem Cyan mit Kalium etc. sich verbindet. Der Vorgang bei der Bildung des Mellons ist folgender:

$$\underbrace{13\,CNSK}_{\text{Schwefelcyan-kalium}} = \underbrace{C_9N_{13}K_3}_{\text{Mellon-kalium.}} + 4\,CS_2 + 5\,K_2S$$

Das Mellonkalium $C_9N_{13}K_3$ wird durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Chlorantimon und Schwefelcyankalium, Auslaugen der Masse mit Wasser, Behandeln der Flüssigkeit mit Blei und Abdampfen der Lösung dargestellt. Es krystallisirt mit 5 Molek. H_2O in weissen seidenglänzenden Nadeln. Aus dem Mellonsilber lässt sich durch Schwefelwasserstoff die Mellonwasserstoffsäure $C_9N_{13}H_3$ abscheiden, eine stark saure Flüssigkeit, welche beim Abdampfen leicht unter Bildung von Pseudomellon C_9H_{12} sich zersetzt.

Register.

A.

Abklatsch 347.
Abtreiben 362.
Acacin 423.
Acetamid 629.
Acetate 495.
Aceton 627.
Acetylen 80.
Acetylmercaptan 498.
Acetylsäure 493.
Achat 164.
Aconitsäure 517. 520.
Acroleïn 465.
Acronsäure 465.
Acrylalkohol 608.
Acrylsäure 520.
Adipinsäure 509.
Adlervitriol 334.
Admonter Vitriol 334.
Aepfelsäure 517.
Aequivalente 7.
Aequivalente, thermische 32.
Aesculin 470.
Aethal 608.
Aethalsäure 505.
Aether 398. 592.
Aetherin 603.
Aetheringas 75.
Aetheröl 603.
Aetherphosphorsäure 599.
Aethersäuren 398. 592.
Aetherschwefelsäure 598.
Aetherschwefelkohlensäure 599.
Aethertheorien 593.
Aethionsäure 603.
Aethyl 591.
Aethylacetamid 629.
Aethylalkohol 591.
Aethylamin 554.
Aethylen 75.
Aethylenalkohol 610.
Aethylenhydrat 610.
Aethylenchlorid 600.
Aethylglykol 610.
Aethylhydrür 592.
Aethyloxyd 592.
Aethyl, ameisens. 597.
Aethyl, buttersaur. 597.
Aethyl, essigsaures 596.
Aethyl-Kali 596.
Aethyl, kohlensaur. 597.
Aethyl, oxalsaures 597.
Aethyl, phosphors. 598.
Aethyl, salpetrigs. 596.
Aethyl, saures schwefelsaures 598.
Aethyl, schwefelsaures 598.
Aethyl, sulfocarbonsaures 599.
Aethyloxydhydrat 596.
Aethylsalze 592.
Aethylsulfuret 601.
Aethylwasserstoff 592.
Aetzen des Glases 136.
Aetzkali 184.
Aetznatron 194.
Affinationsverfahren 376.
Affinität 3.
Afterkrystalle 22.
Aggregatzustände 16.
Agtstein 457.
Aichmetall 335.
Alabaster 230.
Alanin 579.
Alantcampher 453.
Alantstärke 421.
Alaun 247.
Alaunerde 247.
Alaun, gebrannter 248.
Alaun, kubischer 249.
Alaunmehl 249.
Alaun, neutraler 248.
Alaun, römischer 249.
Alaun, unlöslicher 249.
Alaunstein 247.
Albit 250.
Albumin 438.
Aldehyd 497.
Aldehyd-Ammoniak 497.
Alembrothsalz 355.
Algarothpulver 321.
Algenöl 450.
Algenzucker 433.
Alizarin 477. 625.
Alkali, flüchtiges 212.
Alkalimetalle 183.
Alkalimetrie 205.

Alkali, vegetabilisches 185.
Alkaloïde 548.
Alkannawurzel 481.
Alkargen 590.
Alkarsin 158. 590.
Alkohol 398. 584. 615.
Alkoholgährung 612.
Alkoholometrie 615.
Allanit 256.
Allantoïn 470.
Alliage 172.
Allotropie 25.
Alloxan 543.
Alloxantin 543.
Alloxantinsäure 543.
Allyl 608.
Allylalkohol 608.
Allyloxyd 608.
Allylsulfuret 609.
Allylwasserstoff 608.
Aloïn 473.
Alpaka 285.
Althaeïn, s. Asparagin.
Althionsäure 604.
Alumen ustum 248.
Aluminate 286.
Aluminit 247.
Aluminium 244.
Aluminiumbronze 244.
Aluminiumhydroxyd 245.
Aluminiumoxyd 245.
Amalgam 172.
Amalgamationsprocess 360.
Amalinsäure 573.
Ameisenäther 597.
Ameisensäure 489.
Amethyst 164.
Amiant 242.
Amid 628.
Amidbasen 550.
Amidobenzol 557.
Amine 628.
Aminsäuren 628.
Ammoniak 116. 212.
Ammoniakalaun 249.
Ammoniakgummi 458.
Ammoniak-Magnesia, phosphorsaures 241.
Ammoniak-Natron, phosphorsaures 216.
Ammon, anderthalbkohlensaures 214.
Ammonbasen 214.
Ammon, cyans. 574.
Ammon, essigsaures 495.
Ammon, kohlensaures 214.
Ammon, molybdänsaures 308.
Ammon, oxals. 485.
Ammon, phosphorsaures 216.
Ammon, salpetersaures 216.
Ammon, salpetrigsaures 216.
Ammonsalze 213.
Ammon, salzsaures 217.
Ammon, saures weinsaures 514.
Ammon, schwefelsaures 216.
Ammon, zweifach-kohlensaures 215.
Ammonium 213.
Ammoniumamalgam 214.
Ammonium carbonicum pyro-oleosum 216.
Ammoniumplatinchlorid 371.
Ammonsulfhydrat 218.
Amorphie 17. 25.
Amphidsalze 46.
Amphotere Körper 45.
Amygdalin 467.
Amyl 605.
Amyläther 606.
Amylalkohol 605.
Amylamin 556.
Amylen 606.
Amyloxyd 606.
Analyse 3. 404.
Anatas 309.
Anchoïnsäure 510.
Anchusin 481.
Angelicasäure 521.
Anhydride 398.
Anhydrit 230.
Anilide 558.
Anilin 557.
Anilinblau 558.
Anilingelb 558.
Anilingrün 558.
Anilinharnstoff 559.
Anilinroth 558.
Anilinviolett 558.
Anion 15.
Anisidin 564.
Anisöl 450.
Anisol 531.
Anissäure 531.
Anlaufen d. Stahls 282.
Anode 15.
Anthracen 625.
Anthracenroth 478. 625.
Anthrachinon 478. 625.
Anthrachinonsulfosäure 625.
Antichlor 85.
Antimon 317.
Antimonäthyl 604.
Antimonblumen 319.
Antimonbutter 320.
Antimonchlorür 320.
Antimonleber 323.
Antimonoxychlorür 321.
Antimonoxyd 318.
Antimonoxyd, antimonsaures 319.
Antimon-Kali, weinsaures 514.
Antimonoxydsalze 319.
Antimonoxysulfuret 324.
Antimonsäure 319.
Antimonsulfid 322.
Antimonsulfuret 322.
Antimonsuperchlorid 321.
Antimonwasserstoff 324.
Antimonzinnober 324.
Antiseptica 620.
Antiweinsäure 515.
Antozon 53.
Antozonide 55.

Anziehung, chemische 3.
Apatit 136. 232.
Apigenin 436.
Apiin 436.
Aposepedin 579.
Aquamarin 255.
Arabin 423.
Aräometer 615.
Arbutin 469.
Argentan 288.
Arragonit 229.
Arrow-root 420.
Arsen 149.
Arsenäthyl 604.
Arsenbimethyl 590.
Arseniate 152.
Arsenige Säure 150.
Arsen, weisses 150.
Arsenite 251.
Arsenmetalle 158.
Arsenmethyl 589.
Arsenpersulfid 154.
Arsensäure 152.
Arsensuboxyd 151.
Arsensulfid 153.
Arsensulfür 153.
Arsenwasserstoff 155.
Asa foetida 458.
Asafoetidaöl 452.
Asbest 242.
Asche 185.
Asparagin 470.
Asparaginsäure 470.
Asphalt 457.
Atakamit 326.
Athamantin 472.
Atmizon 53.
Atmosphäre 105.
Atom 5.
Atomgewicht 7.
Atomigkeit 397.
Atomvolum 30.
Atropin 572.
Auripigment 154.
Auro-Natrium chlorat. 379.
Axen der Krystalle 17.
Azolitmin 481.
Azotgas 104.
Azulmsäure 631.

B.

Badiansäure 531.
Baldrianöl 449.
Baldriansäure 502.
Balsame 455.
Barilla 196.
Barium 219.
Bariumoxyd 220.
Bariumsuperoxyd 221.
Barometer 105.
Baryt 220.
Baryt, kohlensaurer 222.
Baryt, salpetersaur. 222.
Barytsalpeter 222.
Barytsalze 220.
Baryt, salzsaurer 223.
Baryt, schwefelsaurer 221.
Barytweiss 221.
Base 43.
Basen, organische 548.
Bassiasäure 506.
Bassorin 424.
Bauxit 245.
Bdellium 458.
Bebeerin 576.
Beizmittel 474.
Benzaldehyd 447.
Benzamid 629.
Benzidam 557.
Benzil 529.
Benzin 528.
Benzoë 456. 528.
Benzoëalkohol 609.
Benzoëcuminsäure 530.
Benzoëessigsäure 530.
Benzoësäure 526.
Benzoëzimmtsäure 530.
Benzoglykolsäure 545.
Benzohelicin 469.
Benzoïn 529.
Benzol 528.
Benzon 529.
Benzosalicin 468.
Benzoyl 528.
Benzoylwasserstoff 447.
Benzylalkohol 609.
Bergblau 334.
Bergtheer 458.
Berlinerblau 639.
Bernstein 457.
Bernsteinfirniss 457.
Bernsteinsäure 457. 507.
Beryllerde 255.
Beryllium 255.
Bessemerstahl 273. 281.
Bier 617.
Biscuit 251.
Bismäthyl 604.
Bismuthum subnitricum 350.
Bittererde 239.
Bittermandelöl 447.
Bittersalz 240.
Bitterspath 240.
Bitterstoffe 466.
Bitterwasser 239.
Bixin 481.
Blättererz 102.
Blanc de fard 350.
Blanquette 196.
Blattgold 335.
Blattgold, unächtes 335.
Blattgrün 479.
Blaueisenerde 284.
Blausäure 634.
Blei 336.
Bleichen mit Chlor 117.
Bleichen mit schwefliger Säure 88.
Bleichflüssigkeit 190.
Bleichkalk 233.
Bleichsalze 120.
Bleiessig 496.
Bleiglanz 336.
Bleiglas 338.
Bleiglätte 338.
Bleioxyd 338.
Blei, chromsaures 305.
Blei, essigsaures 496.
Blei, kohlensaures 342.
Blei, salpetersaures 343.
Blei, schwefelsaures 343.
Bleisalpeter 343.
Bleisalze 341.
Bleisesquioxyd 339.
Bleispath, rother 305.
Bleisuboxyd 338.

Bleisuperoxyd 339.
Bleivitriol 343.
Bleiweiss 342.
Bleizucker 496.
Blenden 295.
Bleu Thénard 292.
Blume des Weins 617.
Blutbilder 435.
Blutlaugensalz, gelbes 638.
Blutlaugensalz, rothes 640.
Blutstein 275.
Bor 158.
Boracit 241.
Borate 161.
Borax 199.
Boraxperle 51.
Boraxweinstein 514.
Borchlorid 162.
Borfluorid 162.
Borfluorwasserstoffsäure 162.
Borneen 449.
Borneocampher 452.
Borsäure 160.
Borstickstoff 161.
Bouquet des Weins 617.
Branntwein 615.
Brasilin 481.
Brauneisenstein 275.
Braunit 258.
Braunstein 259.
Braunsteinprobe 259.
Brausepulver 198.
Brechweinstein 514.
Brenzcatechin 534.
Brenzmorinsäure 534.
Brenzölsäure 511.
Britanniametall 311.
Brom 127.
Bromäthyl 600.
Bromblei 341.
Bromkalium 192.
Brommagnesium 243.
Brommetalle 180.
Bromsäure 129.
Brommethyl 589.
Bromsilber 365.
Bromstickstoff 130.
Bromwasserstoffsäure 129.
Bronze 335.
Brookit 309.
Brot 617.
Brucin 569.
Brucit 239.
Bürette 206.
Bunsen's Brenner 51.
Buntkupfererz 331.
Butter 461.
Butteräther 597.
Buttersäure 500.
Buttersäuregährung 500. 618.
Butyl 502. 605.
Butylalkohol 605.
Butylamin 556.
Butylschwefelsäure 605.
Butyrin 460.
Butyron 501.

C.

Cacaobutter 462.
Cadet's rauchende Flüssigkeit 590.
Cäsion 211.
Cäsium 211.
Cäspitin 556.
Caffeïn 572.
Calcium 225.
Calciumhydroxyd 226.
Calciumoxyd 226.
Calciumsulfhydrat 236.
Calciumsuperoxyd 226.
Calomel 354.
Campher 452.
Camphersäure 453. 522.
Camphilen 446.
Campholsäure 523.
Cantharidin 453.
Caoutschuk 458.
Caprinsäure 504.
Capronsäure 502.
Capronylalkohol 607.
Capronyloxyd 607.
Capronylwasserstoff 607.
Caprylalkohol 607.
Caprylsäure 503.
Caput mortuum vitrioli 90.
Caramel 426.
Carbolsäure 533.
Carbonate 72.
Carbothialdin 581.
Carburete 180.
Carmin 479.
Carmin, blauer 476.
Carminsäure 479.
Carnallit 182.
Carnin 582.
Carthamin 479.
Caryophyllin 448.
Caseïn 440.
Cassiaöl 448.
Cassius-Purpur 379.
Cassonade 427.
Catechugerbsäure 541.
Catechusäure 541.
Cellulose 416.
Cement 228.
Cementkupfer 328.
Cementstahl 281.
Cementwasser 328.
Cer 256.
Ceraïnsäure 466.
Cerasin 424.
Cerin 465.
Cerit 256.
Cerotinsäure 465. 506.
Cerotylalkohol 608.
Cetylalkohol 608.
Chalcedon 164.
Chamäleon, mineralisches 262.
Chemie 1.
Chem. Structur 401.
Chilisalpeter 199.
Chinagerbsäure 540.
Chinaroth 540.
Chinasäure 541.
Chinasilber 285.
Chinidin 567.
Chinin 566.
Chinoïdin 566.
Chinolin 562.
Chinon 542.
Chinovagerbsäure 540.

Chinovaroth 540.
Chinoyl 542.
Chitin 441.
Chlor 116.
Chloräthyl 600.
Chloral 498.
Chloralhydrat 498.
Chloraluminium 254.
Chlorammonium 217.
Chloranil 535.
Chlorarsen 155.
Chlorate 121.
Chlorbarium 223.
Chlorblei 340.
Chlorbleiche 117.
Chlorcalcium 236.
Chlorcalciumrohr 406.
Chlorchromsäure 303.
Chlorcyan 634.
Chlorgold 379.
Chloride 117.
Chlorige Säure 119.
Chlorkalium 190.
Chlorkalk 233.
Chlorkobalt 290.
Chlorkohlenoxyd 70.
Chlorkohlenstoff 126.
Chlorkupfer 332.
Chlorlithium 210.
Chlormagnesium 243.
Chlormetalle 181.
Chlornatrium 203.
Chlornickel 287.
Chloroform 491.
Chlorometrie 234.
Chlorophyll 479.
Chloropikrin 534.
Chlorosalze 124.
Chlorphosphor 147.
Chlorplatin 371.
Chlorplatin-Ammoniak 369.
Chlorsäure 121.
Chlorschwefel 126.
Chlorsilber 365.
Chlorsilicium 167.
Chlorstickstoff 127.
Chlorstrontium 225.
Chlorüre 117.
Chlorwasser 117.
Chlorwasserstoffgas 123.
Chlorwasserstoffsäure 123.
Chlorwismuth 349.
Chlorzink 295.
Choleïnsäure 547.
Cholesterin 462.
Cholestrophan 572.
Choloïdinsäure 546.
Cholsäure 546.
Chondrin 442.
Chrom 299.
Chromalaun 303.
Chromate 304.
Chromchlorid 303.
Chromchlorür 302.
Chromeisenstein 299.
Chromgelb 305.
Chromite 303.
Chromogene 474.
Chromoxyd 300.
Chromoxydhydrat 300.
Chromoxydsalze 303.
Chromoxydul 300.
Chromroth 305.
Chromsäure 301.
Chromsulfuret 302.
Chromsuperoxyd 301.
Chromzinnober 305.
Chrysoberyll 255.
Chrysophansäure 548.
Chylariose 430.
Cinchonin 567.
Cinnameïn 456.
Cinnamol 448.
Cinnamylalkohol 609.
Cinnamylsäure 448.
Cinnamylwasserstoff 448.
Cissampelin 576.
Citraconsäure 517.
Citronenkampher 447.
Citronenöl 447.
Citronensäure 516.
Citronyl 447.
Citryl 447.
Clichés 347.
Cochenille 479.
Cocinsäure 505.
Codeïn 570.
Cölestin 224.
Cöruleum 292.
Cohäsion 16.
Colcothar 90.
Colla 442.
Collidin 561.
Collodium 418.
Colloïde 25.
Colophonium 455.
Columbin 473.
Coniin 562.
Conydrin 562.
Copaivabalsam 456.
Copaivasäure 456.
Coquimbit 284.
Cotunnit 304.
Crednerit 257.
Cremor tartari 513.
Crocus antimonii 323.
Crotonöl 461.
Crotonsäure 521.
Cryptidin 513.
Crystalli tartari 513.
Cumarin 453.
Cumarsäure 453. 532.
Cumidin 561.
Cuminalkohol 609.
Cuminol 450. 532.
Cuminsäure 450. 532.
Cumol 532.
Curcuma 480.
Cyamelid 634.
Cyan 116. 630.
Cyananilin 559.
Cyanäthin 602.
Cyanäthyl 500. 602.
Cyaneisen 637.
Cyanide 631.
Cyanin 562.
Cyankalium 636.
Cyamelid 632. 634.
Cyanmetalle 636.
Cyanquecksilber 637.
Cyansäure 632.
Cyansilber 631. 637.
Cyanüre 631.
Cyanursäure 633.
Cyanwasserstoff 634.
Cymen 447.
Cymidin 562.

Cymol 447. 449.
Cymolwasserstoff 446.
Cystin 583.

D.

Dadyl 446.
Damalursäure 523.
Damascener Stahl 281.
Dammerde 621.
Damolsäure 523.
Dampfdichte - Bestimmung 413.
Davy'sche Sicherheitslampe 78.
Davyt 247.
Dechenit 306.
Delphinsäure 502.
Desinfection 620.
Desoxydationsflamme 50.
Desoxydiren 58.
Destillation des Wassers 64.
Destillation, trockne, der Pflanzensubstanzen 622.
Destillation, trockne, thierischer Substanzen 626.
Deul 272.
Dextrin 421.
Dextroracemsäure 512. 515.
Dextrose 428.
Dialyse 25.
Diamant 66.
Diamine 551.
Diaspor 245.
Diastase 423. 616.
Didym 256.
Digestor, papinianischer 61.
Dimorphie 24.
Disacryl 465.
Dithionige Säure 84.
Dithionsäure 95.
Döbereinersches Feuerzeug 55.
Döglingsäure 523.
Dolomit 231.
Doppeladler 334.
Doppelsalze 46.
Doppelvitriol 334.
Dornenstein 203.
Draconin 481.
Dragonsäure 531.
Dreifach - Chlorphosphor 147.
Dreifach - Jodphosphor 148.
Drillingskrystalle 22.
Dulcose 432.
Dynamit 464.
Dyslysin 547.

E.

Eau de Cologne 444.
Eau de Javelle 190.
Ebullioskop 616.
Eichelzucker 432.
Eichengerbsäure 538.
Eintränkearbeit 362.
Eis 62.
Eisen 265.
Eisenalaun 285.
Eisenbisulfuret 278.
Eisencarburet 270.
Eisenchlorid 279.
Eisenchlorür 273.
Eisencyanid 640.
Eisencyanür 637.
Eisenerze 265.
Eisenglanz 275
Eisenglimmer 275.
Eisenjodür 279.
Eisenkies 278.
Eisenmohr 274.
Eisenmonosulfuret 278.
Eisenoxyd 275.
Eisenoxyd, dialysirtes 276.
Eisenoxyd, arsensaures 285.
Eisenoxyd, phosphorsaures 285.
Eisenoxydsalze 276.
Eisenoxyd, schwefelsaures 284.
Eisenoxydul 274.
Eisenoxydulhydrat 275.
Eisenoxydul, kohlensaures 282.
Eisenoxyduloxyd 274.
Eisenoxydul, phosphorsaures 284.
Eisenoxydulsalze 282.
Eisenoxydul, schwefelsaures 283.
Eisensalmiak 279.
Eisensäure 276.
Eisensesquisulfuret 278.
Eisenspath 282.
Eisensubsulfuret 277.
Eisenvitriol 283.
Eisenwässer 283.
Eiweissstoffe 436.
Elaeopten 438.
Elaïdinsäure 522.
Elaïnsäure 522.
Elaylgas 75.
Elektrochemische Theorie 13.
Elektroden 14.
Elektrolyse 14.
Elektrolytisches Gesetz 15.
Elementaranalyse 404.
Elemente 2.
Ellagsäure 539.
Emetin 572.
Emulsin 441.
Englische Schwefelsäure 92.
Entomadern 441.
Epsomsalz 240.
Erbinerde 256.
Erbium 256.
Erden, alkalische 219.
Erden, eigentliche 244.
Erdkobalt 289.
Erdöl 453.
Erdpech 457.
Erinit 335.

Erucasäure 523.
Erythrinsäure 548.
Erythrocentaurin 474.
Erythromannit 433.
Erythropikrin 548.
Esdragonöl 450.
Esdragonsäure 531.
Eschel 291.
Essig 492.
Essigäther 596.
Essiggährung 619.
Essigprobe 494.
Essigsäure 492.
Ester 595.
Euchron 486.
Euchronsäure 486.
Eudiometer 65.
Eugensäure 449.
Euklas 255.
Euphorbium 458.
Euxanthinsäure 478.
Evernsäure 548.
Everninsäure 548.
Extractivstoffe 466.

F.

Färberei 474.
Färberröthe 477.
Fäulniss 612. 620.
Fahlerze 360.
Farbstoffe 474.
Fasergyps 230.
Faserstoff 416.
Fayence 251.
Federharz 458.
Federweiss 242.
Feldspath 250.
Fenchelöl 450.
Ferment 613.
Fermentole 618.
Ferridcyankalium 640.
Ferrite 276.
Ferrocyankalium 638.
Fette 459.
Fettsäure 453.
Feuerstein 164.
Feuerzeug, Döbereiner's 55.
Fibrin 439. 441.
Fibroin 441.
Fichtenharz 455.
Fichtenzucker 432.
Firniss 461.
Fischthran 462.
Flamme 48.
Flechtensäuren 547.
Flechtenstärke 422.
Fleischmilchsäure 524.
Fliegenstein 150.
Flintglas 202.
Flossen 269.
Fluavil 459.
Fluocerit 256.
Fluor 134.
Fluoraluminium 254.
Fluorbor 162.
Fluorborsäure 162.
Fluorcalcium 237.
Fluormetalle 180.
Fluorsilicium 167.
Fluorwasserstoffsäure 135.
Flusssäure 135.
Flussspath 135. 237.
Formeln, chem. 11.
Formeln, empirische 11.
Formeln, rationelle 11.
Formeln, typische 33.
Formel, der Structur 35.
Formylsäure 489.
Franklinit 293.
Frauenglas 231.
Frischeisen 271.
Frischprocess 271.
Frischstahl 280.
Frostmischungen 62.
Fruchtzucker 430.
Fuchsin 558.
Fucusol 450.
Fulminate 633.
Fulminursäure 634.
Fumarsäure 519.
Furfurol 450.
Fuselöle 616.

G.

Gadolinit 256.
Gährung 611.
Gährungsbuttersäure 500.
Gahnit 293.
Galactose 431.
Galbanum 458.
Galläpfelgerbsäure 538.
Galle 545.
Gallenfett 462.
Gallenreaction 546.
Gallensäuren 545.
Gallerte 442.
Gallussäure 539.
Galmei 293.
Galvanisiren des Eisens 266.
Galvanoplastik 15.
Gänze 269.
Garschlacke 272.
Gas 40.
Gaserzeugungsapparat 76.
Gas, ölbildendes 76.
Gas, salzsaures 123.
Gattirung 267.
Gaultheriaöl 450.
Gay-Lüssit 230.
Geïnsäure 621.
Gelbbleierz 308.
Gentianin 474.
Gerbsäure 537.
Gerbstoff 537.
Geschützmetall 335.
Gesetz, elektrolytisches 15.
Gewicht, absolutes 16.
Gewicht, specifisches 16.
Giftmehl 151.
Glanzkobalt 289.
Glas 200.
Glasätzen 136.
Glasur 251.
Glaskopf 275.
Glätte 338.
Glaubersalz 198.
Globulin 439.

Glockenmetall 335.
Glucose 428.
Glühlampe 614.
Glutin 442.
Glycerin 463.
Glycerinsäure 464.
Glycerinschwefelsäure 464.
Glycin 577.
Glycinsäure 578.
Glycirrhizin 434.
Glycium 255.
Glycocol 577.
Glycocholsäure 547.
Glycogen 430.
Glycol 610.
Glycolsäure 526.
Glycose 428.
Glycoside 466.
Gold 375.
Goldbisulfid 378.
Goldchlorid 379.
Goldoxyd 378.
Goldoxydul 378.
Goldpurpur 379.
Goldsäure 378.
Goldscheidewasser 125.
Goldschwefel 322.
Goldsulfür 378.
Graphit 66.
Graubraunsteinerz 259.
Grauspiessglanzerz 322.
Grenadin 431.
Greenokit 297.
Grubengas 78.
Grünbleierz 336.
Grüneisenerz 285.
Grünspan 496.
Grundstoffe 2.
Guajacen 457.
Guajacol 457.
Guajakharz 457.
Guajaksäure 457.
Guanin 583.
Guaranin 572.
Gummi 423.
Gummi elasticum 458.
Gummi Gutti 458.
Gummilack 456.
Gummi resinae 455.
Gusseisen 269.
Gussstahl 281.
Gutta Percha 459.
Gyps 231.
Gyrophorsäure 548.

H.

Haarkies 287.
Haarsalz 239.
Hämateïn 478.
Hämatocrystallin 441.
Hämatoxylin 478.
Hahnemanns Weinprobe 99.
Haloïdsalze 124.
Hammerschlag 275.
Harmonika, chem. 54.
Harnbenzoësäure 544.
Harnruhrzucker 428.
Harnsäure 542.
Harnstoff 574.
Hartgummi 459.
Hartharze 455.
Hartmanganerz 258.
Harze 454.
Harzseifen 455.
Hausenblase 442.
Hausmannit 258.
Heerdfrischung 271.
Hefe 441. 613.
Helenin 453.
Helicin 468.
Herapathit 566.
Heterologe Reihen 391.
Heteromorphie 24.
Hidantoïnsäure 543.
Hippursäure 544.
Hirschhornsalz 214.
Höllenstein 366.
Hoffmann's Liquor 593.
Hohofenprocess 267.
Holländische Flüssigkeit 76. 600.
Holzasche 185.
Holzessig 622.
Holzfaser 416.
Holzgeist 623.
Holztheer 622. 587. 236.
Homöomorphie 27.
Homologie 390.
Honigstein 486.
Honigsteinsäure 480.
Hopfenöl 449.
Hornbleierz 340.
Hornsilber 365.
Hornstoff 441.
Humin 621.
Huminsäure 621.
Humussubstanzen 621.
Hyacinth 255.
Hydrargyllit 245.
Hydrate 64.
Hydrobrom 129.
Hydrochinon 542.
Hydrochlor 123.
Hydrofluor 135.
Hydrojod 133.
Hydro-Oxygengebläse 54.
Hydrothionsäure 96.
Hydroxyde 64.
Hydroxyl 59.
Hydrüre 399.
Hyocholsäure 547.
Hyperoxyde 44.
Hypochlorite 120.
Hyposulfite 84.
Hypoxanthin 582.
Hypoxyde 44.

I.

Imidbasen 214.
Imide 628.
Imperatorin 472.
Indican 475.
Indig 474.
Indigblau 475.
Indigblauschwefelsäure 476.
Indigküpe 476.
Indigo, reducirter 476.
Indigsäure 530.
Indigweiss 476.
Indisin 558.
Indium 345
Indol 476.
Inosit 433.
Intervertzucker 426.

Inulin 421.
Ipomsäure 511.
Iridium 374.
Isäthionamid 581.
Isäthionsäure 603.
Isatin 476.
Isocyanursäure 634.
Isologe Reihen 391.
Isodimorphie 28.
Isomerie 29. 385.
Isomorphie 26.
Isobuttersäure 501.
Isonitril 491.
Isosterismus 30.
Itakonsäure 517.

J.

Japonsäure 541.
Jaspis 164.
Jaune indien 478.
Javelle'sche Lauge 190.
Jervin 571.
Jod 131.
Jodäthyl 601.
Jodblei 341.
Jodeisen 279.
Jodide 132.
Jodgrün 132. 558.
Jodkalium 191.
Jodmagnesium 243.
Jodmetalle 181.
Jodmethyl 589.
Jodphosphor 148.
Jodquecksilber, gelbes 356.
Jodquecksilber, rothes 356.
Jodsäure 133.
Jodsilber 365.
Jodstärke 419.
Jodstibmethylium 604.
Jodtinctur 131.
Jodüre 132.
Jodwasserstoffsäure 133.
Jodwismuth 349.
Jonen 14.
Judenpech 457.

K.

Kadmium 297.
Kadmiumoxyd 298.
Kadmiumoxyd, kohlensaures 299.
Kadmiumoxydsalze 299.
Kadmiumoxyd, schwefelsaures 299.
Kadmiumsuboxyd 298.
Käseoxyd 580.
Käsestoff 440.
Kainit 182.
Kaffeegerbsäure 541.
Kakodyl 158. 589.
Kakodyloxyd 589.
Kakodylprobe 158.
Kakodylsäure 590.
Kali 184.
Kali aceticum 495.
Kalialaun 249.
Kali-Ammoniak, weinsaures 514.
Kali-Antimonoxyd, weinsaures 514.
Kaliapparat 406.
Kalifeldspath 250.
Kali carbon. 185.
Kali causticum fusum 184.
Kali, chlorsaures 189.
Kali, chromsaures, neutrales 304.
Kali, doppeltchromsaures 305.
Kali, doppeltkohlensaures 186.
Kali, doppeltschwefelsaures 189.
Kali, essigsaures 495.
Kali, kieselsaures 190.
Kali, kohlensaures 185.
Kalilauge 184.
Kali, mangans. 262.
Kali-Natron, weinsaures 516.
Kali, oxalsaures 484.
Kali, salpetersaures 187.
Kalisalze 185.
Kali, saures weins. 515.
Kali, schwefels. 189.
Kali, tartaricum 514.
Kali, übermangansaures 263.
Kali, unterchlorigsaures 190.
Kali, weinsaures 514.
Kalium 182.
Kaliumalkohol 596.
Kaliumeisencyanid 640.
Kaliumeisencyanür 638.
Kaliummonosulfuret 192.
Kaliumoxyd 184. 192.
Kaliumpentasulfuret 192.
Kaliumplatinchlorid 372.
Kaliumsulfhydrat 192.
Kalium sulfuratum 192.
Kaliumsuperoxyd 184.
Kalk 226.
Kalkbrei 226.
Kalkfeldspath 250.
Kalkhydrat 226.
Kalk, hydraul. 227.
Kalk, kohlensaurer 228.
Kalkmilch 226.
Kalkofen 226.
Kalk, phosphorsaurer 232.
Kalksalze 229.
Kalk, salzsaurer 237.
Kalkschwefelleber 235.
Kalk, schwefelsaurer 231.
Kalkspath 229.
Kalkstein 229.
Kalk-Talkerde, kohlensaure 231.
Kalk, unterchlorigsaurer 232.
Kalkwasser 226.
Kamphersäure 522.
Kandiszucker 427.
Kanonenmetall 335.
Kaolin 251.
Kapselthon 252.
Karatirung 376.

Karstenit 230.
Kartoffelfuselöl 617.
Kathode 14.
Kation 14.
Kautschuk 458.
Kelp 196.
Keratin 441.
Kermes 322.
Kerntheorie 389.
Kesselstein 230.
Ketone 626.
Kiesel 163.
Kieselerde 164.
Kieselfluorwasserstoffsäure 168.
Kieselmetalle 181.
Kieselsäure 164.
Kinogerbsäure 541.
Kirschgummi 424.
Kleesäure 485.
Kleienöl 450.
Knallgas 54.
Knallgasgebläse 54.
Knallgold 378.
Knallmannit 432.
Knallpulver 188.
Knallquecksilber 633.
Knallsäure 633.
Knallsilber 633.
Knoblauchöl 451.
Knochen 138.
Knochenerde 138.
Knochenleim 442.
Knochenöl 626.
Knorpelleim 442.
Kobalt 289.
Kobaltblüthe 289.
Kobaltfarben 291.
Kobaltiaksalze 291.
Kobaltkies 289.
Kobaltoxyd 290.
Kobaltoxydul 290.
Kobaltoxydul, salpetersaures 291.
Kobaltoxydulsalze 291.
Kobaltspeise 285.
Kobaltsuperoxyd 290.
Kobaltultramarin 292.
Kochsalz 203.
Kochsalzwasser 60.
Königsblau 292.
Königswasser 125.
Körper, einfache 1.
Körper, zusammengesetzte 2.
Kohle 68.
Kohlenmetalle 180.
Kohlenoxyd 70.
Kohlenoxysulfid 100.
Kohlensäure 71.
Kohlensäureäther 597.
Kohlensesquichlorid 127.
Kohlenstoff 66.
Kohlenstoffbestimmung 406.
Kohlenstoffchlorid 127.
Kohlenstoffchlorür 127.
Kohlenstoffeisen 270.
Kohlensulfid 99.
Kohlenwasserstoffe 75.
Korksäure 510.
Korund 245.
Krapp 477.
Kreatin 471.
Kreatinin 471.
Kreide 229.
Kremserweiss 342.
Kreosot 623.
Kresol 535.
Kresylhydrat 535.
Kresylsäure 535.
Kristalban 459.
Krokonsäure 486.
Kronglas 202
Krümelzucker 428.
Kryolith 254.
Krystallaxen 17.
Krystallglas 202.
Krystallin 439.
Krystallographie 17.
Krystalloide 25.
Krystallsysteme 17.
Krystallwasser 64.
Kümmelöl 449.
Kupellation 363.
Kupfer 326.
Kupferchlorid 332.
Kupferchlorür 332.
Kupferglanz 331.
Kupferindig 332.
Kupferkies 331.
Kupferlasur 334.
Kupferlegirungen 335.
Kupfernickel 285.
Kupferoxyd 330.
Kupfer-Ammoniak, schwefelsaures 334.
Kupfer, arsenigsaures 334.
Kupfer, arsensaures 335.
Kupfer, essigsaures 496.
Kupfer, kohlens. 334.
Kupferoxyd, phosphorsaures 335.
Kupferoxydsalze 330.
Kupfer, schwefelsaures 333.
Kupferoxydul 329.
Kupfersäure 331.
Kupferschwärze 330.
Kupfersulfuret 331.
Kupfersulfid 332.
Kupfersuperoxyd 331.
Kupfervitriol 333.
Kyanol 557.
Kynurensäure 544.

L.

Lac-Dye 456.
Lack 474.
Lackfirniss 456.
Lactamid 525.
Lactaminsäure 579.
Lactid 525.
Lactose 431.
Lävoracemsäure 515.
Lakmus 481.
Lana philosophica 294.
Lantanursäure 542.
Lanthan 256.
Lapis lazuli 253.
Lasurstein 253.
Laurostearinsäure 505.
Laurylsäure 505.
Leberthran 462.
Lecanorsäure 547.
Legirung 172.

Legumin 441.
Lehm 251.
Leimsubstanzen 441.
Leimzucker 577.
Leinöl 461.
Leinölfirniss 461.
Leiocom 421.
Leithener Blau 292.
Lepargylsäure 510.
Lepidin 561.
Letternmetall 318.
Leuchtgas 76.
Leucin 579.
Leucinsäure 526.
Leukol 580.
Leukon 164.
Levulose 430.
Libav's Liquor 315.
Lichenin 422.
Lignose 52. 417.
Lipinsäure 509.
Liquor fum. Libavii 315.
Liquor Mindereri 495.
Lithargyrum 338.
Lithion 209.
Lithion, kohlensaures 209.
Lithion, schwefelsaures 209.
Lithium 209.
Lithiumchlorür 210.
Lithiumoxyd 209.
Lithographischer Stein 229.
Löffelkrautöl 452.
Löthrohr 50.
Löthsalz 295.
Lorbeeröl 462.
Luft, atmosphärische 105.
Luftballon 58.
Luftdruckmesser 105.
Luftmörtel 227.
Luppe 272.
Lustgas 107.
Luteolin 481.
Lutidin 560.

M.

Maclurin 540.
Madiaöl 461.
Magentaroth 558.
Magdalaroth 624.
Magisterium Bismuthi 351.
Magnesia 238.
Magnesia alba carbon. 240.
Magnesia-Ammon, phosphorsaures 241.
Magnesia, borsaure 241.
Magnesiakalkstein 240.
Magnesia, kieselsaure 242.
Magnesia, kohlensaure 240.
Magnesia, phosphors. 241.
Magnesiasalze 240.
Magnesiasilicate 242.
Magnesia, schwefelsaure 239.
Magnesia sulfurica 239.
Magnesia usta 239.
Magnesia, weisse 240.
Magnesit 240.
Magnesium 238.
Magnesiumhydroxyd 239.
Magnesiumoxyd 238.
Magnesiumsulfhydrat 243.
Magneteisenstein 275.
Magnetkies 278.
Magnus' grünes Salz 373.
Malachit 334.
Maleïnsäure 519.
Malz 616.
Mandelöl 461.
Mandelsäure 448.
Mangan 256.
Manganalaun 264.
Manganblende 263.
Manganchlorür 263.
Manganglanz 263.
Manganit 258.
Mangankiesel 257.
Manganoxyd 258.
Manganoxyd-oxydul 258.
Manganoxydul 258.
Manganoxydul, kohlensaures 264.
Manganoxydulsalze 264.
Manganoxydul, schwefelsaures 264.
Mangansäure 262.
Manganspath 264.
Mangansulfuret 263.
Mangansuperoxyd 261.
Manganvitriol 264.
Mannazucker 431.
Mannit 431.
Mannitschwefelsäure 432.
Margarinsäure 505.
Margaritinsäure 505.
Marienglas 231.
Markasit 278.
Marmor 229.
Marsh's Apparat 157.
Massicot 339.
Materie 1.
Mauve 558.
Meerschaum 242.
Mekonin 569.
Melasse 427.
Melezitose 434.
Melissinsäure 507.
Melissylalkohol 608.
Melitose 434.
Mellithsäure 486.
Mellon 642.
Mendipit 340.
Menianthin 474.
Mennige 340.
Menthencampher 453.
Mercaptan 600.
Mercaptid 602.
Mergel 229.
Mesaconsäure 517.
Mesoxalsäure 543.
Messing 335.
Metaceton 627.
Metacetonsäure 498.

Metagallussäure 539.
Metalbumin 439.
Metaldehyd 497.
Metalepsie 388.
Metalle 39. 169.
Metalloïde 39.
Metalloxyde 177.
Metamerie 29. 385.
Metantimonsäure 319.
Metapectin 435.
Metaphosphate 144.
Metaphosphorsäure 144.
Metaweinsäure 514.
Metazinnsäure 313.
Meteoreisen 265.
Methyl 586.
Methyläther 586.
Methylalkohol 587.
Methylamin 553.
Methylcyanür 589.
Methyljodür 589.
Methylmercaptan 588.
Methyloxamid 554.
Methyloxyd 586.
Methyloxydhydrat 587.
Methyl, oxalsaures 588.
Methyl, salicylsaures 588.
Methyl, salpetersaures 588.
Methylschwefelsäure 588.
Methyl, schwefelsaures 587.
Methylwasserstoff 79. 586.
Miargyrit 360.
Milch 431.
Milchsäure 524.
Milchsäuregährung 618.
Milchzucker 430.
Mimetesit 336.
Mineralmohr 355.
Mineralwasser 60.
Mischungsgewichte 7.
Monoxybenzol 533.
Mörtel 227.
Mörtel, hydraulischer 227.
Mohnöl 461.
Moiré métallique 311.
Moleküle 6. 33.
Molekularformel 12.
Molekulargewicht 412.
Molekularkräfte 6.
Molekulartypus 35. 387.
Molekularvolum 30.
Molken 431.
Molybdän 308.
Molybdänglanz 308.
Molybdänoxyd 308.
Molybdänsäure 308.
Monamide 550.
Moosstärke 422.
Mordant 474.
Morin 481.
Morindin 481.
Moringerbsäure 540.
Morphium 569.
Moscovade 427.
Münzen 377.
Muntzmetall 335.
Murexid 543.
Murexoïn 572.
Muscatbutter 462.
Musivgold 316.
Muskelfaserstoff 439.
Muskelzucker 433.
Mycose 434.
Mykomelinsäure 543.
Myricin 465.
Myristinsäure 505.
Myrosin 450.
Myrrhe 458.

N.

Naphta 596.
Naphtalin 624.
Naphtalinfarben 624.
Naphten 596.
Naphtylamin 624.
Narceïn 571.
Narcotin 571.
Natrium 194.
Natriumgoldchlorid 379.
Natriumoxyd 195.
Natriumsuperoxyd 195.
Natron 195.
Natronalaun 249.
Natron-Ammoniak, phosphorsaures 217.
Natron, anderthalbkohlensaures 197.
Natron, borsaures 199.
Natron, essigsaures 495.
Natronfeldspath 250.
Natron, kieselsaures 200.
Natron, kohlensaures 195.
Natron, phosphorsaures 200.
Natron, salpetersaures 198.
Natronsäuerlinge 60.
Natronsalze 195.
Natronwasserglas 201.
Natron, schwefelsaures 198.
Natron, unterschwefligsaures 200.
Natron, zweifach-borsaures 199.
Natron, zweifach-kohlensaures 198.
Natron, zweifach-schwefelsaures 199.
Nelkenkampher 448.
Nelkenöl 448.
Nelkensäure 449.
Neusilber 285.
Nichts, weisses 294.
Nickel 285.
Nickelantimonglanz 285.
Nickelblüthe 285.
Nickelchlorür 287.
Nickelglanz 287.
Nickelocker 287.
Nickeloxyd 287.
Nickeloxydul 286.
Nickeloxydulammoniak schwefelsaures 288.
Nickeloxydul, salpetersaures 288.
Nickeloxydulsalze 287.
Nickeloxydul, schwefelsaures 288.

Nickelsulfür 287.
Nicotin 563.
Nihilum album 294.
Niobium 308.
Nitrate 115.
Nitrilbasen 214.
Nitrile 628.
Nitrite 110.
Nitrobenzoësäure 528.
Nitrobenzol 529.
Nitroglycerin 464.
Nitromannit 432.
Nitrophenissäure 533.
Nitroprusside 639.
Nitroprussidkalium 640.
Nitroprussidnatrium 640.
Nitroprussidwasserstoffsäure 640.
Nitrosalicylsäure 530.
Nitrostyrol 456.
Nitrotoluol 530. 560.
Nitroverbindungen 113.
Nordhäuser Schwefelsäure 89.
Norium 256.

O.

Oberhefe 613.
Octylalkohol 607.
Oelbildendes Gas 75.
Oele, ätherische 443.
Oele, austrocknende 461.
Oele, fette 460.
Oele, nicht trocknende 461.
Oelsäure 522.
Oelsüss 463.
Oenanthsäure 607.
Oenanthylalkohol 607.
Oenanthylige Säure 504.
Oenol 627.
Oenyloxyd 627.
Oleïn 462.
Oleum animal. Dipp. 626.
Oleum cornu cervi 626.
Olivenit 335.
Olivenöl 461.
Opal 164.
Operment 154.
Opiumalkaloïde 569.
Opodeldoc 462.
Opopanax 458.
Orangit 256.
Orceïn 473. 481.
Orcin 472. 481.
Oreoselin 472.
Oreoselon 472.
Orlean 481.
Orseille 480.
Orsellsäuren 481. 547.
Orthit 256.
Osmium 374.
Oxalsäure 483.
Oxamid 485. 629.
Oxaminsäure 425. 630.
Oxyd 43.
Oxydationsflamme 51.
Oxydationsstufen 43.
Oxydul 43.
Oxygengas 40.
Oxybenzoësäure 530.
Oxyphensäure 534.
Oxypikrinsäure 535.
Oxysulfurete 178.
Ozokerit 625.
Ozon 53.
Ozonide 54.

P.

Packfong 288.
Palladamin 374.
Palladiamin 374.
Palladium 373.
Palladiumchlorür 374.
Palmitin 462.
Palmitinsäure 505.
Palmöl 462.
Papaverin 569.
Papin's Digestor 61.
Parabansäure 543.
Paracyan 631.
Paracyansäure 632.
Paraffin 625.
Paralbumin 439.
Paramaleïnsäure 519.
Paramid 486.
Paramorphosen 24.
Paramylon 423.
Paraphosphorsäure 143.
Paraweinsäure 515.
Paridin 473.
Pariëtin 482.
Passivität des Eisens 266.
Pattinson's Bleiweiss 341.
Pattinson's Entsilberung 362.
Pech 455.
Pechblende 325.
Pektase 435.
Pektin 434.
Pektinsäure 434.
Pektinsäuregährung 619.
Pektose 435.
Peirone's Salz 373.
Pelargonsäure 504.
Pelosin 576.
Pentathionsäure 96.
Pepsin 441.
Perchlorsäure 122.
Pergament, vegetabilisch. 417.
Permanentweiss 221.
Perowskit 309.
Persio 481.
Perubalsam 456.
Perusilber 285.
Petinin 556.
Petroleum 453.
Petroleumäther 454.
Peucedanin 472.
Peucyl 446.
Pfeifenthon 251.
Pfeilwurzelmehl 420.
Pflanzenfaser 416.
Pflanzengallerte 434.
Pflanzenschleim 424.
Pflanzenwachs 465.
Pharmakolith 151.
Pharmakosiderit 285.
Phenakit 255.
Phensäure 533.
Phenylacrylsäure 531.
Phenylamin 557.

Phenylhydrat 533.
Phenylsäure 533.
Phlogiston 48.
Phloretin 469.
Phloretinsäure 469.
Phloridzeïn 469.
Phloridzin 469.
Phloroglucin 469.
Phocaënsäure 502.
Phosgengas 70.
Phosphamide 149.
Phosphate 143.
Phosphin 584.
Phosphor 136.
Phosphorcalcium 236.
Phosphorchlorid 145.
Phosphorjodür 148.
Phosphorige Säure 141.
Phosphorit 232.
Phosphormetalle 180.
Phosphorochalcit 335.
Phosphoroxychlorid 147.
Phosphorsalz 51. 216.
Phosphorsalzperle 51.
Phosphorsäure 141.
Phosphorsuperchlorid 147.
Phosphorwasserstoff 145.
Photographie 366.
Phycit 433.
Phyllocyanin 480.
Phylloxanthin 480.
Pichurimtalgsäure 505.
Picolin 559.
Pierre de Strass 202.
Pigmente 474.
Pilzzucker 431.
Pikrinsäure 533.
Pikrotoxin 474.
Pimelinsäure 510.
Pinakon 627.
Pininsäure 455.
Pinit 432.
Pinksalz 315.
Pinusharz 455.
Piperidinsäure 577.
Piperin 577.
Piperinsäure 577.
Plasmin 440.
Platin 369.
Platinamin, salzsaures 373.
Platinate 369.
Platinbasen 373.
Platinchlorid 372.
Platinchlorür 371.
Platinerz 368.
Platinfeuerzeug 55.
Platiniak 373.
Platinmohr 370.
Platinoxyd 371.
Platinoxyd-Ammoniak 373.
Platinoxydsalze 371.
Platinoxydul 371.
Platinsalmiak 369.
Platinschwamm 369.
Plattnerit 339.
Plumbäthyl 604.
Polianit 259.
Polybasit 359.
Polychroit 481.
Polymerie 29. 386.
Polymorphie 25.
Pompholix 294.
Populin 468.
Portland-Cement 228.
Porzellanarten 251.
Porzellanerde 241.
Potasche 185.
Potassium 183.
Pounxa 199.
Präcipitat, weisser 356.
Propionsäure 498.
Propyl 604.
Propylalkohol 604.
Propylamin 555.
Propylen 604. 608.
Proteïnstoffe 436.
Pseudomorphosen 22.
Psilomelan 257.
Puddlingsprocess 272.
Pulver 188.
Purée 478.
Purpur des Cassius 379.
Purpurin 477.
Purpursäure 543.
Puzzuolane 228.
Pyïn 441.
Pyridin 556.
Pyrit 278.
Pyrochlor 256.
Pyrogallussäure 539.
Pyrolusit 259.
Pyromellithsäure 486.
Pyrophor 48. 192.
Pyrophosphate 143.
Pyrophosphorsäure 143.
Pyroterebylsäure 523.
Pyroweinsäure 509.
Pyroxylin 417.

Q.

Quartation 376.
Quarz 164.
Quecksilber 350.
Quecksilberchloramid 356.
Quecksilberchlorid 355.
Quecksilberchlorür 354.
Quecksilberhornerz 354.
Quecksilberjodid 356.
Quecksilberjodür 356.
Quecksilberlebererz 350.
Quecksilberoxyd 352.
Quecksilberoxyd, knallsaures 633.
Quecksilberoxyd, salpetersaures 356.
Quecksilberoxyd, schwefelsaures 356.
Quecksilberoxydul 352.
Quecksilberoxydul, salpetersaures 357.
Quecksilberpflaster 351.
Quecksilbersalbe 351.
Quecksilbersalze 357.
Quecksilbersublimat 355.
Quecksilbersulfid 353.
Quecksilbersulfuret 353.
Quellsäure 622.
Quellsatzsäure 622.
Quercetin 469.
Quercin 432.
Quercitrin 432. 469. 481.

R.

Racemsäure 515.
Radicale der Typentheorie 386.
Radicaltheorie 386.
Rahm 431.
Rapsöl 452.
Rattenpulver 151.
Rauschgelb 154.
Rauschgold 335.
Rautenöl 449.
Rautenöl-Ammoniak 449.
Realgar 154.
Reduciren 58.
Reductionsflamme 50.
Regulus antimonii 317.
Reiset's Base 373.
Reissblei 66.
Rhabarberin 481.
Rhein 481.
Rhodan 641.
Rhodium 374.
Rhodizonsäure 486.
Riechsalz 214.
Rinmann's Grün 292.
Roccellinin 547.
Römischkümmelöl 449.
Rösten der Metalle 175.
Roheisen 267.
Rohrzucker 425.
Rohschlacke 272.
Rohschwefel 81.
Rohstahl 280.
Rosanilin 558.
Rose's Metall 347.
Rosettenkupfer 328.
Rothbleierz 300.
Rotheisenstein 275.
Rothfeuer 225.
Rothgallussäure 539.
Rothgültigerz 360.
Rothkupfererz 329.
Rothspiessglanzerz 323.
Rothzinkerz 293.
Ruberythrinsäure 477.
Rubiacin 477.
Rubidion 210.
Rubidium 210.
Rubin 245.
Rubinsäure 541.
Rubinschwefel 153.
Rufigallussäure 539.
Rufimorsäure 540.
Rufinschwefelsäure 468.
Runkelrübenzucker 425.
Russbildung 68.
Ruthenium 374.
Rutil 309.
Rutilin 435.
Rutinsäure 504.

S.

Saccharate 426.
Saccharum saturni 496.
Sättigungscapacität 45.
Safflor 291.
Safflorpflanze 479.
Safran 481.
Sagapen 458.
Sahne 431.
Sal ammoniacus 217.
Sal cornu cervi 214.
Salicin 467.
Salicon 533.
Salicor 196.
Salicylsäure 450. 530.
Salicylwasserstoff 450.
Saligenin 468.
Saliretin 468.
Salmiak 217.
Salmiakgeist 213.
Salpeter 187.
Salpeteräther 596.
Salpetergas 109.
Salpetersäure 111.
Salpetersäure, rauchende 114.
Salpetersäure, salpetrige 114.
Salpetersalzsäure 125.
Salpetrige Säure 110.
Salpetrige Salpetersäure 111.
Salz 43. 203.
Salzäther 600.
Salzbildner 124.
Salzburger Vitriol 334.
Salz, mikrokosmisches 217.
Salze, ameisensaure 491.
Salze, arsenigsaure 152.
Salze, arseniksaure 153.
Salze, benzoësaure 528.
Salze, bernsteinsaure 508.
Salze, borsaure 161.
Salze, chlorsaure 121.
Salze, chromsaure 304.
Salze, essigsaure 495.
Salze, gerbsaure 539.
Salze, kieselsaure 166.
Salze, kohlensaure 73.
Salze, metazinnsaure 313.
Salze, milchsaure 524.
Salze, oxalsaure 484.
Salze, salpetersaure 115.
Salze, salpetrigsaure 110.
Salze, schwefelsaure 94.
Salze, schwefligsaure 87.
Salze thonsaure 247.
Salze, überchlorsaure 122.
Salze, unterchlorigsaure 120.
Salze, unterschwefligsaure 85.
Salze, weinsaure 514.
Salze, zinnsaure 313.
Salzerzeuger 124.
Salzsäure 123.
Samarskit 308.
Santalin 481.
Santonin 473.
Saphir 245.
Sarkosin 578.
Sassolin 159.
Sauerkleesalz 484.
Sauerstoff 40.
Sauerstoff, activer 53.
Sauerwässer 60.
Sättigungscapacität 45.
Säuerlinge 60.
Säure 43.

Säure, arsenige 151.
Säure, chlorige 120.
Säure, dithionige 84.
Säure, phosphorige 141.
Säure, salicylige 450.
Säure, salpetrige 109.
Säure, schweflige 85.
Säure, selenige 101.
Säure, tellurige 103.
Säure, unterbromige 129.
Säure, unterchlorige 120.
Säure, unterphosphorige 140.
Säure, unterschweflige 85.
Säuren, organ. 481.
Schachtofen 267.
Scheelspath 221.
Scheelium 307.
Scheel'sches Grün 334.
Scheidewasser 115.
Scheidung in die Quart 376.
Schellack 456.
Scherbenkobalt 150.
Schieferweiss 342.
Schiessbaumwolle 407.
Schiesspulver 188.
Schlacke 267.
Schleimgährung 619.
Schleimharze 455.
Schleimsäure 537.
Schleimstoff 441.
Schleimzucker 430.
Schlippe's Salz 323.
Schmelzstahl 280.
Schmiedeeisen 271.
Schminke 350.
Schnellessigfabrikation 493.
Schnellloth 311.
Schrifterz 102.
Schriftgiessermasse 318.
Schrot 338.
Schwarzmanganerz 258.
Schwefel 81.
Schwefeläthyl 601.
Schwefelalkohol 99.
Schwefelallyl 451.
Schwefelaluminium 254.
Schwefelammon 218.
Schwefelantimon 322.
Schwefelarsen, gelbes 154.
Schwefelarsen, rothes 153.
Schwefelbarium 223.
Schwefelblausäure 641.
Schwefelblei 341.
Schwefelblumen 82.
Schwefelbor 161.
Schwefelcalcium 235.
Schwefelchlorid 126.
Schwefelchlorür 126.
Schwefelchrom 302.
Schwefelcyan 641.
Schwefelcyankalium 642.
Schwefelcyanallyl 451.
Schwefeleisen 642.
Schwefelkadmium 298.
Schwefelkalium 192.
Schwefelkies 278.
Schwefelkobalt 290.
Schwefelkohlenstoff 99.
Schwefelkupfer 332.
Schwefelleber 192.
Schwefelmagnesium 243.
Schwefelmangan 263.
Schwefelmetalle 178. 181.
Schwefelmilch 83.
Schwefeln des Weines 88.
Schwefelnickel 287.
Schwefelphosphor 148.
Schwefelquecksilber 353.
Schwefelsäure 88.
Schwefelsäureäther 598.
Schwefelsäure, englische 88.
Schwefelsäure, Nordhäuser 89.
Schwefelsesquichlorür 126.
Schwefelthallium 345.
Schwefelwasserstoff 96.
Schwefelwasserstoff-Ammoniak 218.
Schwefelwasserstoffhydrat 97.
Schwefelwasserstoff-Schwefel-Ammon 218.
Schwefelwismuth 318.
Schwefelzink 295.
Schwefelzinn 315.
Schweflige Säure 85.
Schwerspath 221.
Sedlitzer Salz 240.
Sebacinsäure 511.
Seesalz 203.
Seife 462.
Seifenspiritus 463.
Selen 100.
Selenaldin 564.
Selenige Säure 101.
Selensäure 101.
Selenwasserstoff 102.
Senarmontit 319.
Senföl 450.
Senkwage 615.
Sericin 441.
Serpentin 242.
Serum 431.
Sicherheitslampe 78.
Siegellack 456.
Silber 360.
Silberamalgam 360.
Silberglätte 338.
Silberglanz 359.
Silberglaserz 359.
Silberhornerz 365.
Silberlegirungen 363.
Silberoxyd 364.
Silberoxyd-Ammoniak 364.
Silber, chromsaures 306.
Silber, salpetersaures 366.
Silbersalze 366.
Silber, schwefelsaures 367.
Silberoxydul 364.
Silberprobirstein 363.
Silbersalpeter 366.

Silbersulfuret 365.
Silbersuperoxyd 365.
Silicate 165.
Silicium 163.
Siliciumchloroform 167.
Siliciumgraphit 163.
Siliciumoxyd 164.
Siliciumwasserstoff 168.
Sinapolin 451.
Skorodit 285.
Smalte 291.
Smaragd 255.
Soda 195.
Sodasalz 196.
Sodium 194.
Solanin 572.
Solaröl 625.
Soolen 203.
Sombrerit 136.
Sorbin 433.
Spatheisenstein 282.
Specifisches Gew. 30.
Specifisches Volumen 30.
Specifische Wärme 30.
Speckstein 242.
Spectralanalyse 49.
Speerkies 278.
Speise 285.
Speiskobalt 289.
Sphen 309.
Spiegeleisen 270.
Spiessglanz 317.
Spiessglanzbutter 320.
Spiessglanzgas 323.
Spiessglanzocker 319.
Spiessglanzsafran 323.
Spinell 246.
Spiräaöl 450.
Spirol 533.
Spratzen d. Silbers 360.
Sprödglaserz 359.
Sprudelstein 231.
Stabeisen 271.
Stärke 419.
Stärkegummi 421.
Stärkezucker 428.
Stahl 280.
Stahlwasser 283.
Stangenschwefel 83.
Stannäthyl 604.
Stannate 313.
Stanniol 310.
Stearin 462.
Stearinsäure 506.
Steingut 251.
Steinöl 453.
Steinsalz 203.
Steinzeug 251.
Sterrometall 335.
Stibäthyl 604.
Stibmethyl 591.
Stickstoff 104.
Stickstoffbestimmung 409.
Stickstoffbioxyd 109.
Stickstoffbor 162.
Stickstoffoxyd 108.
Stickstoffoxydul 107.
Stickstoffphosphor 149.
Stickstofftitan 309.
Stillistearinsäure 505.
Stinkasant 458.
Stinkasantöl 452.
Stöchiometrie 9. 456. 447.
Storax 447.
Strahlkies 278.
Strass 202.
Streichzündhölzer 139.
Streublau 291.
Strontianerde 224.
Strontianit 224.
Strontian, kohlensaurer 224.
Strontian, salpetersaurer 224.
Strontian, schwefelsaurer 224.
Strontium 224.
Strontiumoxyd 224.
Strontiumsuperoxyd 224.
Structurtheorie 401.
Struvit 241.
Strychnin 568.
Styphninsäure 535.
Styracin 447. 456.
Styrol 447. 456.
Styron 447.
Suberylsäure 510.
Sublimat 355.
Suboxyde 45.
Substitution 3.
Substitutionstheorie 387.
Succinamid 509. 630.
Succinimid 509. 630.
Succinon 509.
Succinschwefelsäure 509.
Succinylsäure 507.
Sulfat 198.
Sulfate 94.
Sulfhydrate 98.
Sulfide 83.
Sulfite 87.
Sulfobasen 82.
Sulfocarbonate 99.
Sulfosäuren 82.
Sulfostannate 316.
Sulfurete 87.
Sumbulsäure 521.
Sumpfgas 78.
Superoxyde 44.
Syloin 182.
Sylvinsäure 455.
Synaptase 441.
Synthesis 3.
Syntonin 439.

T.

Talg 461.
Talgsäure 506.
Talk 242.
Talkerde 238.
Tannin 537.
Tantal 308.
Tantalit 308.
Tapioka 420.
Tartarus ammoniatus 514.
Tartarus boraxatus 514.
Tartarus ferratus 514.
Tartarus natronatus 514.
Tartarus stibiatus 514.
Tartralsäure 515.
Tartrelsäure 515.
Tartrylsäure 515.

Taurin 547. 581. 603.
Taurocholsäure 547.
Taurylsäure 536.
Tellur 102.
Tellursäure 103.
Tellurwasserstoff 103.
Tenorit 330.
Terbinerde 256.
Terbium 256.
Tereliben 446.
Terpentin 445.
Terpentinöl 446.
Terpentinsäure 447.
Tesseralkies 278.
Tetrathionsäure 95.
Tetryl 605.
Tetrylalkohol 605.
Tetrylamin 556.
Teufelsdreck 458.
Thalleiochin 566.
Thallium 344.
Theer 623.
Theïn 572.
Thenardsblau 292.
Theobromin 573.
Theorie, elektrochemische 14.
Thermometer 63.
Thialdin 563.
Thionursäure 543.
Thiosinamin 451.
Thonarten 251.
Thonerde 245.
Thonerde, essigsaure 495.
Thonerde, schwefelsaure 247.
Thonerdehydrat 245.
Thonerdesalze 247.
Thonerde, weinsaure 514.
Thon, plastischer 251.
Thonsaure Salze 246.
Thonwaaren 251.
Thorerde 256.
Thorit 256.
Thorium 256.
Tinkal 199.
Tinte 538.
Tinte, sympathetische 290.
Titan 309.
Titanit 309.
Titanwürfel 309.
Titriranalyse 3.
Töpferthon 251.
Tolubalsam 456.
Toluidin 531. 560.
Toluol 531.
Toluylamin 560.
Toluylsäure 530.
Tomback 335.
Tonkasäure 532.
Tonkastearopten 453.
Topas 254.
Trass 228.
Traubensäure 515.
Traubenzucker 429.
Trehalose 434.
Treibheerd 362.
Triaden 10.
Triäthylphosphin 584.
Triamine 551.
Tridymit 164.
Trigensäure 498.
Trimethylphosphin 584.
Trimorphie 24.
Trinitrophenol 533.
Trithionsäure 95.
Trityl 604.
Tritylen 608.
Trona 197.
Tropfstein 231.
Tungstein 307.
Turpethum nitricum 358.
Turpethum sulfuricum 358.
Turnbull's Blau 639.
Tutia 294.
Typentheorie 33. 387. 396.
Typus 387.
Tyralin 558.
Tyrosin 580.

U.

Ueberbromsäure 129.
Ueberchlorsäure 122.
Ueberchromsäure 202.
Ueberfangglas 302.
Ueberjodsäure 133.
Uebermangansäure 262.
Ulmin 621.
Ulminsäure 621.
Ultramarin 253.
Umbellinsäure 531.
Unschlitt 461.
Unterbromige Säure 129.
Unterchlorige Säure 119.
Unterhefe 613.
Unterphosphorige Säure 140.
Untersalpetersäure 111.
Unterschwefelsäure 94.
Unterschwefelsäure, geschwefelte 95.
Unterschweflige Säure 84.
Uran 325.
Uranate 325.
Uranglimmer 325.
Uranit 325.
Uranocker 325.
Uranoxyd 325.
Uranoxydul 325.
Uranoxydulsalze 325.
Urao 195.
Urilsäure 542.
Urstoffe 2.
Usninsäure 548.

V.

Valentinit 319.
Valenz 397. 402
Valeral 502.
Valeren 606.
Valeriansäure 449.
Valerol 449.
Valyl 605.
Vanadin 306.
Vanadinit 306.

Vanadinoxyd 307.
Vanadinsäure 307.
Vanadintinte 307.
Varecsoda 196.
Veratrin 571.
Verbindung, chemische 5.
Verbrennung 47.
Verbrennungsapparat 408.
Verbrennungsrohr 406.
Vergoldung 376.
Verkohlung 622.
Vermillon 353.
Vermoderung 621.
Verquicken 172.
Verseifungsprocess 462.
Versilberung 365.
Verwandtschaft 3.
Verwesung 612. 621
Verzinnen 311.
Vestan 164.
Viehsalz 204.
Vinylgas 75.
Violin 558.
Vitellin 439.
Vitriol, blauer 333.
Vitriolbleierz 343.
Vitriol, cyprischer 333.
Vitriol, gemischter 334.
Vitriol, grüner 283.
Vitriolkies 278.
Vitriolöl 89.
Vitrum antimonii 323.
Vivianit 284.
Volborthit 306.
Volumetrische Analyse 3.
Vulkanisiren des Kautschuks 458.

W.

Wachs 465.
Wärme, specifische 31.
Wahlverwandtschaft 3.
Waid 475.
Wallrath 462.
Wasser 59.
Wasserblei 66.
Wasserglas 190. 200.
Wasserstoff 54.
Wasserstoffchlorid 123.
Wasserstofffeuerzeug 55.
Wasserstoffsäuren 43.
Wasserstoffschwefel 96.
Wasserstoffsulfid 96.
Wasserstoffsuperchlorid 123.
Wasserstoffsuperoxyd 65.
Waugelb 481.
Wein 617.
Wein, Schwefeln desselben 88.
Weinblumensäure 504.
Weingeist 596.
Weinöl 603.
Weinprobe, Hahnemann's 99.
Weinsäure 512.
Weinschwefelsäure 599.
Weinstein 512.
Weissbleierz 342.
Weisskupfer 335.
Wintergrünöl 450.
Wismuth 346.
Wismuthchlorid 349.
Wismuthglanz 348.
Wismuthocker 347.
Wismuthoxyd 347.
Wismuth, salpetersaures 350.
Wismuthoxydul 347.
Wismuthsalze 349.
Wismuthsäure 348.
Wismuthsuperoxyd 348.
Witherit 222.
Wolfram 307.
Wolframoxyd, wolframsaures 307.
Wolframsäure 307.
Wolle, philosophische 294.
Wonnegas 107.
Wood's Metall 347.
Wootz 281.
Würfelerz 285.
Würfelnickel 286.
Würfelsalpeter 199.
Wurmsamenbitter 473.

X.

Xanthicoxyd 583.
Xanthin 582.
Xanthogensäure 599.
Xanthokon 359.
Xanthophyll 479.
Xylidin 561.
Xyloïdin 419. 420.
Xylol 561.

Y.

Yttererde 256.
Ytterotantalit 256.
Yttrium 256.

Z.

Zaffer 291.
Zimmtalkohol 609.
Zimmtöl 448.
Zimmtsäure 531.
Zink 293.
Zinkblende 295.
Zinkblumen 294.
Zinkbutter 295.
Zinkmethyl 590.
Zinkchlorür 295.
Zinkoxyd 294.
Zinkoxyd, kohlensaures 296.
Zinkoxydsalze 296.
Zinkoxyd, salzsaures 295.
Zinkoxyd, schwefelsaures 297.
Zinkspath 296.
Zinksulfuret 294.
Zinksuperoxyd 295.
Zinkvitriol 297.
Zinkweiss 294.
Zinn 310.

Zinnchlorid 315.
Zinnchlorür 314.
Zinnfolie 310.
Zinnkies 310.
Zinnober 353.
Zinnoxyd 313.
Zinnoxydul 312.
Zinnoxydulsalze 312.
Zinnsalz 314.
Zinnsäure 313.
Zinnsesquichlorid 315.
Zinnsesquioxyd 312.
Zinnsesquisulfuret 316.
Zinnstein 313.
Zinnsulfid 316.
Zinnsulfuret 315.
Zirkon 255.
Zirkonerde 255.
Zirkonium 255.
Zucker 425.
Zucker, invertirter 426.
Zuckersäure 537.
Zuckerschwefelsäure 429.
Zündhölzer 139.
Zusammensetzung, procentische 12.
Zweifach-Schwefeleisen 278.
Zwillingskrystall 22.

Druck von Otto Wigand in Leipzig.

Bayerische StaatsBibliothek

Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Wagner, Joh. Rudolf

Die Chemie fasslich dargestellt nach dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft für Studierende der Naturwissenschaften, der Medicin und der Pharmacie, so wie zum Gebrauche für Gewerb- und Realschulen Mit 69 Holzschnitten

Leipzig 1873

Chem. 311 mh
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11158000-3